



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**PERICARPO DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*) COMO
ADITIVO RETARDANTE DA CURA DE POLIÉSTER**

RANNIER MARQUES MENDONÇA

ORIENTADOR: PROF. PhD. JOSÉ DANIEL DINIZ MELO

COORIENTADORA: Dra. CECÍLIA VERONICA NUNEZ

Natal / RN

2018

Rannier Marques Mendonça

**PERICARPO DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*) COMO
ADITIVO RETARDANTE DA CURA DE POLIÉSTER**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Polímeros e Compósitos

Orientador: Prof. José Daniel Diniz Melo

Coorientadora: Dra. Cecília Veronica Nunez

Natal / RN

2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Mendonca, Rannier Marques.

Pericarpo de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) como aditivo retardante da cura de poliéster / Rannier Marques Mendonca. - 2018.

124 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cecília Veronica Nunez.

1. Poliéster - Tese. 2. Cinética de cura - Tese. 3. Cupuaçu - Tese. 4. Cafeína - Tese. I. Melo, José Daniel Diniz. II. Nunez, Cecília Veronica. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 677.497.674

Elaborado por Ana Cristina Cavalcanti Tinôco - CRB-15/262

Dedico este trabalho aos meus filhos João Otávio e Maria Clara por sempre me trazerem alegria mesmo nos dias mais cansativos.

Agradecimentos

Primeiramente, ao nosso Deus, por permitir a realização de mais um feito na minha vida;

Aos meus familiares, em especial a Léa Marques e Francisco Mendonça pelo apoio e incentivo;

À minha esposa, Ayrles, pelo apoio, orientações e amor, o qual nunca conseguirei retribuir nas mesmas proporções;

Aos meus familiares (sogros, sobrinhas, primos, primas, tios, tias...) em especial aos meus irmãos Rafael e Romeika, pela compreensão e torcida;

Aos compadres: Zé e Kercinha, pela torcida, apoio e discussões ao longo de nossa amizade;

Ao professor e orientador José Daniel Diniz Melo, pela orientação, dedicação, paciência e o voto de confiança demonstrado para que esse trabalho fosse elaborado;

À Dra. Cecília Veronica Nunez, pelas orientações ao longo de todo o trabalho e por abrir as portas do Laboratório de Bioprospecção e Biotecnologia a um desconhecido;

À futura Dra. Taís Xavier Guimarães, por me ensinar “calmamente” o passo a passo da fitoquímica, focando os pensamentos positivos para que nada saia errado;

Aos amigos que hoje fazem ou fizeram parte do Departamento de Engenharia de Materiais/UFAM (Profa. Virginia, Profa. Satomi, Profa. Márcia, Profa. Gislaine, Prof. Jean, Andrey, Prof. Yurimiller, Prof. Calado, Prof. Jaime, Prof. Marcos, Prof. Ferreira, Prof. Mancosu, Adriano, Prof. José Flávio, Prof. Lucas e técnicos Diogo e Juiliana) pela grande torcida e me permitirem o meu afastamento para dedicação ao projeto;

Ao amigo Rosinaldo Rabelo pela, grande torcida e discursões ao longo do trabalho;

Aos amigos que fazem parte do grupo do Laboratório de Bioprospecção e Biotecnologia/INPA, em especial a Isabel e Maitê por incentivarem e apoiarem para o desenvolvimento deste trabalho;

À Profa. Ana Paula Cysne Barbosa, a Profa. Rosangela de Carvalho Balaban e a Profa. Laura Hecker de Carvalho pela colaboração e participação na banca examinadora;

Aos técnicos da Central Analítica/INPA, em especial, ao Magno pelas análises de RMN e MS;

Ao Instituto SENAI de Inovação em Energias Renováveis pela realização das análises de MEV;

À FAPEAM pelo suporte financeiro;

À UFAM pela liberação das minhas atividades ensino e administração para a dedicação do trabalho;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este objetivo fosse alcançado.

“Tente encontrar sentido no que você vê,
e se pergunte sobre o que faz o universo existir.

Seja curioso.”

Stephen Hawking

SUMÁRIO

<i>Lista de Figuras</i>	11
<i>Lista de Tabelas</i>	15
<i>Lista de Equações</i>	16
<i>Lista de Abreviaturas, Símbolos, Fórmulas e Siglas</i>	17
<i>Resumo</i>	21
<i>Abstract</i>	22
INTRODUÇÃO	23
1.1. Considerações Iniciais.....	24
1.2. Objetivos	25
1.2.1. Objetivo Geral.....	25
1.2.2. Objetivos Específicos.....	26
1.3. Relevância e Contribuição.....	26
REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1. Poliéster	28
2.1.1. Histórico	28
2.1.2. Composição da Resina	29
2.1.3. Polimerização	31
2.1.3.1. Polimerização Radicalar	32
2.1.4. Mecanismos de Conversão	36
2.1.4.1. Análise do Processo de Conversão	38
2.2. Aditivos para Polímeros.....	40
2.2.1. Aditivos de Origem Vegetal	41
2.2.2. Aditivos Retardantes de Cura	42
2.2.3. Retardantes de Cura de Origem Vegetal.....	44
2.3. Cupuaçu	44
MATERIAIS E PROCEDIMENTOS	49
3.1. Coleta e Preparação do Material Vegetal.....	50
3.2. Caracterização Física do Material Vegetal	53
3.2.1. Granulometria a Laser	53
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	54
3.2.3. Análises Térmicas (TGA e DSC)	54
3.3. Caracterização Química do Material Vegetal	54

3.3.1. Materiais e Equipamentos	55
3.3.2. Extração por Solvente.....	57
3.3.3. Partição.....	59
3.3.4. Fracionamento.....	60
3.3.4.1. tg1 – Fracionamento da fase DCM	60
3.3.4.2. tg2 – Fracionamento das frações reunidas 4-17 da tg1.....	61
3.3.4.3. tg3 – Fracionamento da fase AcOEt	61
3.3.4.4. tg4 – Fracionamento das frações reunidas 6-7 da tg3.....	62
3.3.4.5. tg5 – Fracionamento das frações 4-5 da tg3	62
3.3.4.4. tg6 – Fracionamento das frações reunidas da 42 a 52 da tg4 ..	63
3.3.4.5. tg8 – Fracionamento das frações reunidas da 16 a 29 da tg6 ..	64
3.3.4.6. Cromatografia por Camada Delgada Preparativa da Fração tg8.9-10 e tg8.11.....	64
3.3.5. Atividade Antioxidante	65
3.4. Cinética de Cura do Poliéster com Adição do Material Vegetal	66
3.4.1. Método com Variação da Temperatura.....	66
3.4.2. Método Isotérmico	67
3.4. Propriedades Físicas do Poliéster com Adição do Material Vegetal	67
3.5.1. Análises Térmicas (TG/DSC).....	68
3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	69
3.5.3. Análise Dinâmico-Mecânica.....	69
3.5.4. Ensaio de Tração.....	70
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
4.1. Caracterização Física do Material Vegetal	72
4.1.1. Granulometria à Laser	72
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	73
4.1.3. Análise Termogravimétrica	74
4.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	75
4.2. Caracterização Química do Material Vegetal	76
4.2.1. Coleta, Preparação dos Extratos e Fases Químicas	76
4.2.2. Atividade Antioxidante	77
4.2.3. Análise Cromatográfica e Fracionamento dos Extratos	78
4.4.3.1. Análise por Cromatografia em Camada Delgada Comparativa (CCDC) das Fases da Partição	78

4.2.3.2. Isolamento da cafeína da fase AcOEt.....	81
4.3. Cinética de Cura do Poliéster com Adição do Material Vegetal	86
4.3.1. Método com Variação da Temperatura.....	86
a) Grau de Conversão	89
b) Energia de Ativação.....	92
4.3.1. Método Isotérmico	93
a) Método isotérmico com o material vegetal em pó	93
b) Método isotérmico com o extrato bruto.....	94
c) Método isotérmico com as fases da partição	95
4.4. Propriedades Físicas do Poliéster com Adição do Material Vegetal	96
4.4.1. Análise Termogravimétrica	96
4.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	97
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	98
4.4.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	99
a) Módulo de Armazenamento.....	99
b) Temperatura de Transição Vítrea (Tg)	101
4.4.5. Ensaio de Tração.....	103
a) Resistência à Tração	103
b) Módulo de Elasticidade.....	104
CONCLUSÕES	105
5.1. Conclusões Finais	106
TRABALHOS FUTUROS	108
REFERÊNCIAS	110
REFERÊNCIAS.....	111

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplos de (a) dióis e trióis e (b) ácidos e anidridos usados para a obtenção de resinas poliéster insaturadas (FINK, 2013).....	29
Figura 2: Reação genérica de obtenção de poliésteres (BATISTA, 2004).	30
Figura 3: Esquema representativo do mecanismo de cura:(a) resina líquida (monômeros); (b) e (c) crescimento das cadeias poliméricas; (d) polímero reticulado (RUBIO, 2002).	32
Figura 4:Exemplo de Copolimerização por radical-livre (PUGH, TANG, PAZ-PAZOS, SAMTANI, & DAO, 2007).	33
Figura 5: Representação do processo de cura em uma resina poliéster insaturada diluída em estireno (Pol = poliéster saturado) (SAMPERS, HUMTTEN, & GIJSMAN, 2015).	34
Figura 6: Representação da estrutura química da Cafeína.	48
Figura 7: Representação da estrutura química da Teacrina.....	48
Figura 8: Organograma metodológico.	50
Figura 9: Fluxograma da preparação do material vegetal.	51
Figura 10: Epicarpo do cupuaçu após retirada da polpa.	52
Figura 11: Pó da casca de cupuaçu.	52
Figura 12: Fluxograma da caracterização das propriedades físicas do material vegetal.....	53
Figura 13: Fluxograma das etapas da caracterização química do material vegetal.....	55
Figura 14: Fluxograma das etapas do processo de extração por solvente.	57
Figura 15: Filtragem simples.	58
Figura 16: Mistura da casca do cupuaçu moída mais o metanol.....	58
Figura 17: Fluxograma da partição do extrato de <i>Theobroma grandiflorum</i>	59
Figura 18: Partição das frações tg3.4 e tg3.5.....	63
Figura 19: Fluxograma da caracterização física do poliéster com adição do material vegetal.	68
Figura 20: Medidas dos corpos-de-prova do ensaio de tração.....	70
Figura 21: Gráfico da distribuição de tamanho de partícula.	72

Figura 22:Imagens de MEV do pó da casca de cupuaçu com diferentes ampliações.	74
Figura 23: Análise Termogravimétrica do pó da casca do cupuaçu.	75
Figura 24: DSC do pó da casca do cupuaçu.	76
Figura 25: Análise em CCDC da fase AcOEt revelado com: (a) Luz visível; (b) Luz UV com comprimento de onda de 254 nm; c) Luz UV com comprimento de onda de 365 nm; (d) Cloreto Férrico; (e) DPPH; (f) Sulfato de cério (IV); (g) Anisaldeído sulfúrico.	79
Figura 26: Análise em CCDC da fase DCM revelado com: (a) Luz visível; (b) Luz UV com comprimento de onda de 365 nm; c) Luz UV com comprimento de onda de 254 nm; (d) Cloreto Férrico; (e) Sulfato de cério (IV); (f) Anisaldeído sulfúrico.	80
Figura 27: Análise em CCDC das frações 1 a 10 da tg2 exposta a luz UV 365 nm.	80
Figura 28: Análise em CCDC da fração tg8.11.4 exposta a luz UV 254 nm. ...	81
Figura 29: Separação cromatográfica por HPLC-PAD da fração tg8.11.4. Coluna Phenomenex® Luna RP18 (250 x 4,6 mm i. d.; 5 µm), fluxo de 1,0 mL/min, λ:270 nm.	82
Figura 30: Espectroscopia de massas (MS) da fração tg8.11.4. A - Espectro ESI-LC/MS da fração tg8.11.4; B - Íon-fragmento de m/z 138; C - íon-fragmento de m/z 193.	83
Figura 31: Esquema das etapas de fragmentação da cafeína.	83
Figura 32: Análise cromatográfica por HPLC-DAD do padrão comercial da cafeína em coluna Phenomex® LUNA RP18 (250 x 4,6 mm i.d.; 5 µm), fluxo de 1,0 mL/min, λ: 270 nm.	84
Figura 33: Propostas de reações químicas entre a resina poliéster insaturada e a substância química elucidada do pericarpo do cupuaçu.	85
Figura 34: Curvas de fluxo de calor <i>versus</i> temperatura do método dinâmico utilizando taxa de aquecimento de 3 °C/min do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.	86
Figura 35: Curvas de fluxo de calor <i>versus</i> temperatura do método dinâmico utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.	87

Figura 36: Curvas de fluxo de calor <i>versus</i> temperatura do método dinâmico utilizando taxa de aquecimento de 8 °C/min do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.....	87
Figura 37: Curvas de fluxo de calor <i>versus</i> temperatura do método dinâmico utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.....	88
Figura 38: Média da temperatura inicial da polimerização em diferentes taxas de aquecimento do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.....	89
Figura 39: Grau de Conversão em função do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal, para taxa de aquecimento de 3 °C/min.	90
Figura 40: Grau de Conversão em função do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal, para taxa de aquecimento de 5 °C/min.	90
Figura 41: Grau de Conversão em função do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal, para taxa de aquecimento de 8 °C/min.	91
Figura 42: Grau de Conversão em função do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal, para taxa de aquecimento de 10 °C/min.	91
Figura 43: Energia de ativação <i>versus</i> grau de conversão do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.	92
Figura 44: Fluxo de calor <i>versus</i> log do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.....	94
Figura 45: Fluxo de calor <i>versus</i> log do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do extrato bruto.....	95
Figura 46: Fluxo de calor <i>versus</i> log do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição das substâncias do processo de partição.	95
Figura 47: Análise termogravimétrica do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.....	97
Figura 48: DSC do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.	98

Figura 49: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da resina poliéster insaturada com material vegetal.....	99
Figura 50: Módulo de armazenamento do poliéster puro e de poliéster com adição do material vegetal.....	100
Figura 51: Módulos de armazenamento do poliéster puro e de poliéster com adição do material vegetal.....	101
Figura 52: Curvas representativas de tan delta do poliéster puro e de poliéster com adição de material vegetal.....	102
Figura 53: Temperaturas de transição vítrea do poliéster puro e de poliéster com adição de material vegetal.....	102
Figura 54: Resistência à tração do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.	103
Figura 55: Resultado das médias do módulo de elasticidade do poliéster puro e das misturas de poliéster mais material vegetal.....	104

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estruturas químicas de exemplos de retardantes de cura.....	43
Tabela 2: Principais Classes dos antioxidantes metabólicos (BRAVO, 1998). ..	46
Tabela 3: Principais solventes utilizados, por ordem de polaridade.	56
Tabela 4: Sistema de eluição da tg1	60
Tabela 5: Sistema de eluição da tg2	61
Tabela 6: Sistema de eluição da tg4.	62
Tabela 7: Sistema de eluição da tg5.	63
Tabela 8: Sistema de eluição da tg6.	64
Tabela 9:Sistema de eluição da tg8.	64
Tabela 10: Valores de rendimentos obtidos.	76
Tabela 11: Atividade antioxidante das fases dos extratos brutos do pericarpo do <i>Theobroma grandiflorum</i> Schum.	77
Tabela 12: Escala de conversão da análise da atividade antioxidante.	77

Lista de Equações

Equação 1	33
Equação 2	34
Equação 3	34
Equação 4	35
Equação 5	35
Equação 6	35
Equação 7	36
Equação 8	38
Equação 9	38
Equação 10	39
Equação 11	39
Equação 12	39
Equação 13	42

Lista de Abreviaturas, Símbolos, Fórmulas e Siglas

%	- Percentual
μL	- Microlitro
$^{\circ}\text{C}$	- Graus Celsius
μg	- Micrograma
μm	- Micrômetro
^{13}C	- Carbono 13
^1H	- Hidrogênio
A	- Fator de frequência específico para cada reação
AcOEt	- Acetato de etila
AM	- Estado do Amazonas
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
CA	- Central Analítica
CCDC	- Cromatografia por Camada Delgada Comparativa
CCDP	- Cromatografia por Camada Delgada Preparativa
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	- Sulfato de cério IV
cm	- Centímetro
DCM	- Diclorometano
DMA	- Análise Dinâmico-Mecânica
DPPH	- 1,1-difenil-2-picrilhidrazila
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
da/dt	- Taxa de reação
E	- Energia de ativação
E'	- Módulo de armazenamento
$-E_d$	- Energia de Ativação para a dissociação

$f(\alpha)$	- Função de conversão
FeCl_3	- Cloreto férrico
FT	- Faculdade de Tecnologia
g	- Grama
h	- Altura
H_2O	- Água
Hex	- Hexano
HPLC	- <i>High performance liquid chromatography</i>
I	- Iniciador
INPA	- Instituto Nacional de Pesquisa do Amazonas
ISO	- <i>International Organization for Standardization</i>
k	- Constante de reação
K_d	- Constante de dissociação
Kg	- Quilograma
K_i	- Constante de iniciação
kJ	- Quilojoules
KN	- Quilonewton
K_p	- Constante de propagação
K_{tc}	- Constante de terminação por combinação
K_{td}	- Constante de terminação por desproporção
K_z	- Constante de inibição
LABB	- Laboratório de Bioprospecção e Biotecnologia
LMCME	- Laboratório de Cerâmica e Metais Especiais
LTQPN	- Laboratório Temático de Química de Produtos Naturais
M	- Monômero
m	- Ordem de reação

m/z	- Relação massa-carga
MeOH	- Metanol
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
min	- Minutos
mm	- Milímetro
$M_n\cdot$	- Rradical
MPa	- Megapascal
MS	- Espectroscopia de Massa
n	- Ordem de reação
nm	- Nanômetro
NP	- Solução metanólica com 1% de 2-aminoethyl diphenylborinate
NT	- Núcleo de Tecnologia
-O	- Átomo de Oxigênio
\varnothing	- Diâmetro
$P\cdot$	- Espécie ativa
PEG	- Solução etanólica com 5% de polietilenoglico
$P_x\cdot$	- Macrorradical com diferente grau de polimerização
$P_y\cdot$	- Macrorradical com diferente grau de polimerização
R	- Constante dos gases ideais
$R\cdot$	- Radical polimérico
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
rpm	- Rotações por minutos
T	- Temperatura
Tg	- Temperatura de transição vítrea
tg1	- Coluna de fracionamento 1
tg2	- Coluna de fracionamento 2

tg3	- Coluna de fracionamento 3
tg4	- Coluna de fracionamento 4
tg5	- Coluna de fracionamento 5
tg6	- Coluna de fracionamento 6
tg8	- Coluna de fracionamento 8
TGA	- Análise Termogravimétrica
Tr	- Tempo de corrida
UFAM	- Universidade Federal do Amazonas
UFRN	- Universidade Federal do Rio Grande do Norte
U	- Unidade de massa atômica
UV	- Ultravioleta
Z	- Inibidor ou retardador
α	- Fração de conversão

Resumo

A crescente conscientização da sociedade para com as questões ambientais e a consequente legislação internacional cada vez mais rígida nesta área têm despertado o interesse de pesquisadores para o desenvolvimento de materiais que contenham em sua composição componentes derivados de fontes renováveis. Dentre os recursos vegetais com potencial de aplicação na área industrial está o cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) - uma fruta nativa da região amazônica, que possui polpa e sementes utilizadas na obtenção de produtos alimentícios. Neste processo, a casca (pericarpo) do fruto é normalmente descartada em aterros. Esse material possui em sua composição substâncias orgânicas que podem afetar a cinética de conversão de resinas poliméricas, com potencial para ser utilizado com acelerador ou retardante de cura. O objetivo desta pesquisa foi determinar o efeito das substâncias químicas presentes na casca do cupuaçu para a cinética de cura de resinas poliéster. Foram realizadas análises de granulometria à laser, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), termogravimetria, fitoquímica, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Ensaio mecânico em tração, Ensaio Dinâmico-Mecânico em flexão e cinética de reação. O material vegetal foi adicionado ao polímero em proporções de 0,5%, 1% e 2% em massa. De acordo com os resultados obtidos dos estudos cinéticos pelo método com varredura de temperatura, a temperatura de início do processo de cura apresentou tendência de elevação com o aumento do percentual de material vegetal introduzido, indicando retardo do início do processo de reação quando comparado com a resina poliéster pura. A introdução do material vegetal também afetou o grau de conversão ao longo do processo de cura da resina poliéster insaturada. As energias de ativação das reações em função do grau de conversão indicaram elevação com o aumento do percentual de material vegetal. Pelo método isotérmico observou-se que as fases das partições dos extratos brutos do pericarpo do fruto também afetaram o processo de cura da resina polimérica, sugerindo que existe mais de uma substância reagente presente no material vegetal. A introdução do material vegetal na resina poliéster não afetou significativamente as propriedades térmicas - temperatura de transição vítrea e temperatura de degradação - da resina poliéster curada. O módulo de elasticidade do polímero curado também não foi afetado, enquanto que a resistência mecânica foi reduzida em 20% a 25%. O fracionamento cromatográfico de fases do material vegetal permitiu o isolamento da cafeína da fase acetato de etila, a qual foi identificada por espectrometria de massas e comparação por HPLC (*High performance liquid chromatography*) com a substância padrão. A sua característica estrutural explica a sua interferência no processo de cura do pericarpo, retardando o processo. Em resumo, os resultados desta pesquisa demonstraram o potencial do pericarpo do cupuaçu para ser utilizado como retardante de cura da resina poliéster insaturada sem efeito significativo nas suas propriedades mecânicas e térmicas.

PALAVRAS-CHAVE: Poliéster, Cinética de Cura, Cupuaçu, Cafeína.

Abstract

The growing awareness of environmental issues and the consequent increasingly rigid international legislation in this area have attracted the interest of researchers to the development of materials containing components derived from renewable sources. Among vegetable resources with potential application in the industrial area, cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), a fruit native to the Amazon region, offers pulp and seeds used in the production of food products. In this process, the shell is usually discarded in landfills. This material has in its composition organic compounds that can affect the curing kinetics of polymer resins, with potential to be used as a cure accelerator or retardant. The objective of this research was to study the effect of the chemical compounds present in the cupuaçu fruit shell on the curing kinetics of polyester resins. Laser granulometry, Scanning Electron Microscopy (SEM), thermogravimetry, Differential Scanning Calorimetry (DSC), tensile tests, Dynamic-Mechanical Analysis (DMA), reaction kinetics and phytochemistry analyses were performed. Polymers were produced with the addition of 0.5, 1.0, 2.0 wt.% of vegetable material. According to the results obtained from the kinetic studies by the temperature sweep method, the temperature of the beginning of the cure reaction was shifted to higher values as the percentage of vegetal material was increased, indicating a delay of the reaction process. The vegetable-based additive also affected the degree of conversion throughout the curing process of the unsaturated polyester resin. The activation energies of the reactions were increased with the increase in content of the vegetable material. Using the isothermal method, it was observed that the partition phases of the raw extracts of the shell also affected the curing process of the polymer resin, suggesting more than one reagent substance in the vegetable material. The addition of the vegetable material did not affect significantly the thermal properties - glass transition temperature and degradation temperature - of the cured polyester resin. Likewise, the modulus of elasticity of the cured polymer was not affected, while tensile strength was reduced by 20% to 25%. Chromatographic fractionation of phases of the vegetable material allowed the isolation of caffeine from the ethyl acetate phase, which was identified by mass spectrometry and comparison by High performance liquid chromatography (HPLC) with the standard substance. Its structural characteristic explains its interference in the healing process of the pericarp, delaying the process. In summary, the results of this research demonstrate that cupuaçu pericarp can be used as a curing retardant of the unsaturated polyester resin without any significant effect in its mechanical and thermal properties.

KEYWORD: Polyester, Cure Kinetics, Cupuaçu, Caffeine.

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os poliésteres insaturados são obtidos por policondensação de ácidos dicarboxílicos ou seus anidridos, saturados e/ou insaturados, com glicóis ou com outros dióis. Já a “resina” poliéster insaturada consiste de moléculas de poliéster diluída em monômero de estireno (RABELO, 1987).

A reação de copolimerização entre os dois monômeros pode ser iniciada por calor ou radiação. Entretanto, o emprego de um peróxido orgânico como iniciador é o método mais utilizado para originar um polímero com características termoestáveis (GEHLEN, 2014). Por ação de radicais livres provenientes da decomposição do peróxido orgânico (iniciador), desencadeiam-se reações que levam a uma complexa rede molecular tridimensional, em que o estireno polimeriza e une as cadeias de poliéster entre si, convertendo a resina do estado líquido para um material no estado sólido, quimicamente estável e infusível (CHAEICHIAN, WOOD-ADAMS, & HOA, 2013).

A resina poliéster insaturada é muito utilizada na indústria automobilística, naval e civil para a confecção de peças, painéis, cascos de embarcações, tanques, calhas e tubos. Essa grande diversidade de aplicações se deve ao fato desse polímero aliar bom desempenho mecânico e boas condições de reatividade com custo acessível, quando comparada à outras resinas, como por exemplo a resina epóxi e a éster-vinílica (SANCHEZ, CAVANI, LEAL, & SANCHEZ, 2010; PINTO, 2002).

O uso de aditivos amplia ainda mais as aplicações do poliéster. Esses materiais podem afetar as propriedades mecânicas e térmicas, a coloração, a degradação, como também sua reação de conversão (processo de cura), acelerando ou retardando o processo (KIM & BHATTACHARYYA, 2016; SHUKOR, HASSAN, ISLAM, MOKHTAR, & HASAN, 2014; LIU, LI, ZHANG, CHEN, XU, & ZHANG, 2016).

Os retardantes de cura são aditivos que inibem a propagação dos radicais livres na fase inicial da copolimerização da resina poliéster insaturada. Logo, os retardantes aumentam o tempo de trabalhabilidade ou manipulação, ou seja, o tempo em que a resina sai do estado líquido para o estado gel, na qual se encontra com uma grande densidade de ligações formadas,

viscosidade elevada, impedindo sua moldagem, que é fundamental para processar os produtos com bom acabamento e qualidade (AMPELLI, DI BELLA, MASCHIO, & RUSSO, 2006). O uso desses aditivos pode ser necessário na fabricação de componentes com grandes dimensões ou geometrias complexas, de acordo com a necessidade de tempo para o manuseio da resina.

Nos últimos anos, a produção de materiais obtidos a partir de fontes renováveis tem despertado o interesse de pesquisadores e da indústria. O cupuaçu é uma fruta nativa da região amazônica, de polpa e sementes geradoras de produtos alimentícios com reconhecido valor econômico. Todavia, a casca deste fruto é descartada como lixo, gerando poluição e desperdício do seu potencial tecnológico (NOGUEIRA & SANTANA, 2009; VILALBA, MARSAIOLI JR., & PEZOA GARCIA, 2004; SANTOS, SOUZA, SEYE, LAU, & FREITAS, 2004; COSTA, MAIA, SOUZA FILHO, FIGUEIREDO, NASSAU, & MONTEIRO, 2003). Portanto, estudos envolvendo este material podem abrir oportunidades para aplicações tecnológicas com vantagens ambientais significativas.

Um estudo preliminar realizado em 2012, caracterizou partículas do pericarpo do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) com o objetivo de introduzi-las na resina poliéster insaturada. Concluiu-se que o material poderia ser utilizado como aditivo. No entanto, os efeitos químicos e físicos provocados pela adição das partículas ao polímero não foram estudados (PEREIRA, SANTOS, *et al.*, 2012).

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho foi determinar o efeito do pericarpo (casca) do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) na cinética de conversão da resina poliéster insaturada.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Identificar as classes químicas presentes no pericarpo que podem afetar a cinética de reação de conversão da resina poliéster;
- Estudar o efeito do extrato bruto do pericarpo do cupuaçu e as partições desse extrato na cinética de conversão; e
- Estudar o efeito da concentração de pó do pericarpo do cupuaçu na cinética de conversão, grau de conversão, temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência mecânica) da resina de poliéster.

1.3. RELEVÂNCIA E CONTRIBUIÇÃO

As principais contribuições deste trabalho são:

- Entendimento do efeito da adição do pericarpo do cupuaçu na cinética de conversão e propriedades térmicas e mecânicas da resina poliéster.
- Determinação das classes químicas presentes no pericarpo do cupuaçu que podem afetar a cinética de reação de conversão da resina poliéster.
- Entendimento do efeito da adição das classes químicas resultantes de partições do extrato do pericarpo do cupuaçu na cinética de conversão e propriedades térmicas e mecânicas da resina poliéster.

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. POLIÉSTER

2.1.1. Histórico

Um artigo publicado em 1972 relata que a preparação de poliésteres em laboratório, provavelmente, ocorreu pela primeira vez em 1847, com o químico sueco Berzelius, pela reação do ácido tartárico com glicerol (PARKYN, 1972). No mesmo artigo é relatado que, quase 20 anos depois, em 1863, um poli(succinato de etileno) foi descrito e, seis anos mais tarde, o primeiro conceito de uma estrutura de cadeia do poliéster foi apresentado. A referência seguinte na história das resinas de poliéster foi uma publicação, em 1894, com o desenvolvimento das primeiras resinas de poliéster insaturado, com maleato de glicol, sendo seguido por outro trabalho em 1901, que reagiu glicerol com anidrido ftálico para produzir partículas de poli(ftalato de glicerilo), o que levou ao desenvolvimento das resinas alquídicas¹ a partir de 1913. Ao modificar este polímero com vários óleos vegetais, uma excelente base para tintas foi obtida com excelente durabilidade, a qual foi explorada comercialmente ao longo dos 20 anos seguintes (PARKYN, 1972).

Esses primeiros poliésteres insaturados apresentavam viscosidade muito elevada. Então, em 1936, uma nova patente depositada mostrou a polimerização de poliéster maleico com monômero de estireno, na presença de catalisadores peróxidos (ELLIS, 1936), resultando em uma mistura de um líquido facilmente manipulado que poderia ser moldado sem a necessidade de altas pressões de moldagem (SAMPERS, HUMTTEN, & GIJSMAN, 2015; FINK, 2013; ZASKE & Goodman, 2013).

Somente no final da Segunda Guerra Mundial, com a redução dos custos de produção do monômero de estireno, a resina poliéster insaturada foi considerada um dos polímeros termofixos mais versáteis utilizados globalmente. Essa versatilidade permitiu a fabricação de muitos produtos úteis comuns na sociedade moderna, fazendo com que nos últimos anos as resinas poliésteres insaturadas tenham recebido cada vez mais atenção por parte da

¹ Resina alquídica: Resultado da modificação de um Poliéster com um óleo secante.

comunidade científica e da indústria (JANKOVIC, 2010; MONTI, PUGLIA, NATALI, TORRE, & KENNY, 2011; KOSAR, SERCER, & TOMASIC, 2012).

2.1.2. Composição da Resina

Geralmente, o processo de fabricação da resina de poliéster insaturada é realizado em duas etapas: a policondensação e a mistura com um monômero de reticulação. O poliéster é produzido por condensação de anidridos com glicóis (Figura 1) (COSTA, FONSECA, MONIZ, GODINHO, SERRA, & COELHO, 2016; SAMPERS, HUMTTEN, & GIJSMAN, 2015; MENG, LI, & CHEN, 2013). As reações realizadas são chamadas de poliesterificação e ocorrem com proporções estequiométricas dos anidridos e glicóis. No entanto, devido à volatilidade dos dióis, geralmente é adicionado um pouco mais de glicol para certificar que todo anidrido seja consumido durante a reação (PARKYN, 1972; KORBAR, GOLOB, & SEBENIK, 1993; PRITCHARD, RHOADES, & ROSE, 1980).

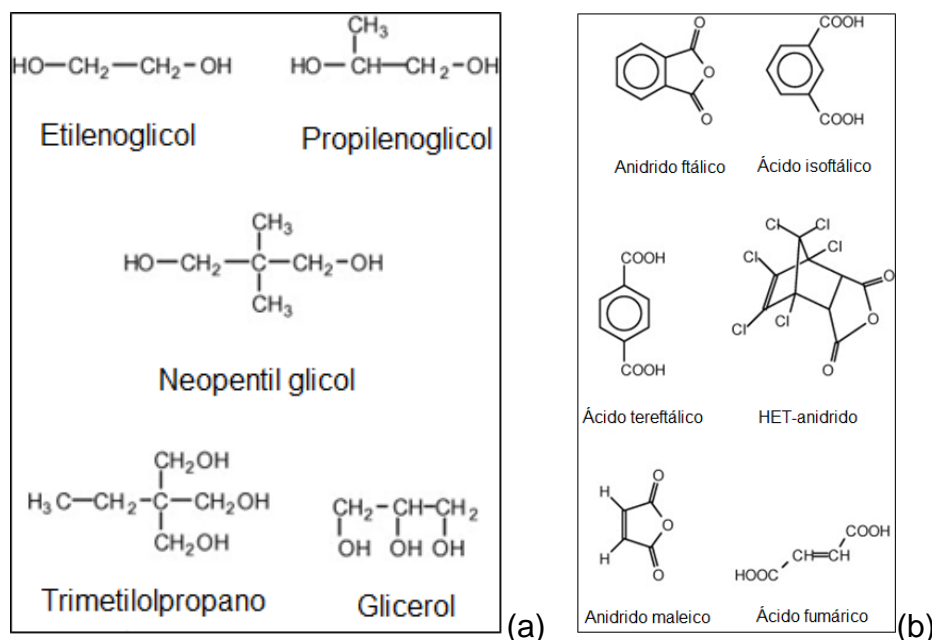


Figura 1: Exemplos de (a) dióis e trióis e (b) ácidos e anidridos usados para a obtenção de resinas poliéster insaturadas (FINK, 2013).

Durante a esterificação, ocorre a formação de uma molécula de água à cada ligação constituída entre os glicóis e anidridos. Ambos os reagentes são bifuncionais ou trifuncionais, o que permite que cada um forme, no mínimo, duas ligações éster, dando continuidade a uma molécula de cadeia linear (Figura 2) (PANG, KOTEK, & TONELLI, 2006; KUCHANOV, SLOT, & STROEKS, 2004).

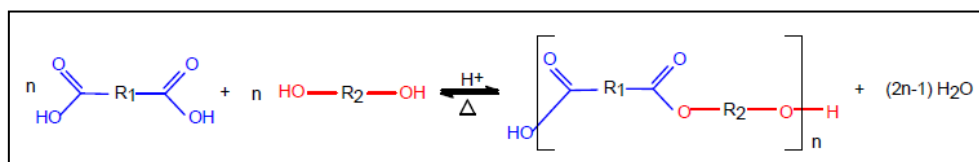


Figura 2: Reação genérica de obtenção de poliésteres (BATISTA, 2004).

A polimerização de abertura de anel dos ésteres cíclicos é o método mais conveniente e eficiente para a obtenção de poliésteres alifáticos. Em contraste com a poliesterificação, a abertura de anéis de monômeros cíclicos utiliza condições de reação amenas e evita a formação de moléculas pequenas como subprodutos. Nesse caso, a força motriz termodinâmica para os processos de abertura dos anéis é o alívio de tensão (THOMAS, 2010).

Normalmente, a policondensação ocorre sem a utilização de um catalisador, em temperaturas por volta de 200 °C sob atmosfera inerte. Entretanto, a reação pode ser acelerada através da introdução de catalisadores de esterificação. Entre esses estão:

- Os ácidos minerais, tais como: ácido sulfúrico;
- Os ácidos sulfônicos arilos, tais como: ácido *p*-tolueno sulfônico;
- Compostos de estanho, tais como: óxido de dibutil-estanho; e
- Titanatos como: titanato de tetrabutyl (YOKOZAWA & YOKOZAWA, 2007; PANG, KOTEK, & TONELLI, 2006).

No processo, uma coluna parcialmente embalada é usada para auxiliar a remoção da água que reduzirá a perda de glicol, ésteres do meio e assim por diante. Alternativamente, pode ser adicionada uma pequena percentagem de

xileno, para a formação de uma mistura azeotrópica², que facilita a remoção da água e permite reações em temperaturas mais baixas. O azeótropo xileno-água é então removido por destilação sob vácuo, quando o índice de acidez necessário é alcançado (PARKYN, 1972; ZASKE & Goodman, 2013).

Outras condições de policondensação podem ser utilizadas, como também, mudanças nas proporções molares e diferentes reagentes químicos, permitindo alterações nas propriedades físicas e químicas da resina de poliéster (FINK, 2013).

Depois da preparação, o poliéster é misturado com um monômero polimerizável, normalmente estireno. A mistura é então estabilizada contra a gelificação prematura por meio da adição de quantidades muito pequenas de hidroquinona, catecol ou fenóis semelhantes, sais de cobre e/ou outros inibidores, gerando assim a resina de poliéster insaturada que encontramos comercialmente (RAMIS & SALLA, 1995; HANEMANN, SCHUMACHER, & HAUBELT, 2010).

2.1.3. Polimerização

Após a mistura com o monômero, a resina poliéster insaturada está pronta para o processo de reticulação, isto é, solidificação / cura, com formação de uma estrutura polimérica altamente reticulada, que começa mediante a adição de iniciador (Figura 3).

² Mistura azeotrópica: Mistura entre duas ou mais substâncias, que a uma certa composição, abaixa o ponto de ebulição e deixa os dois pontos de ebulição menor que cada uma sozinha.

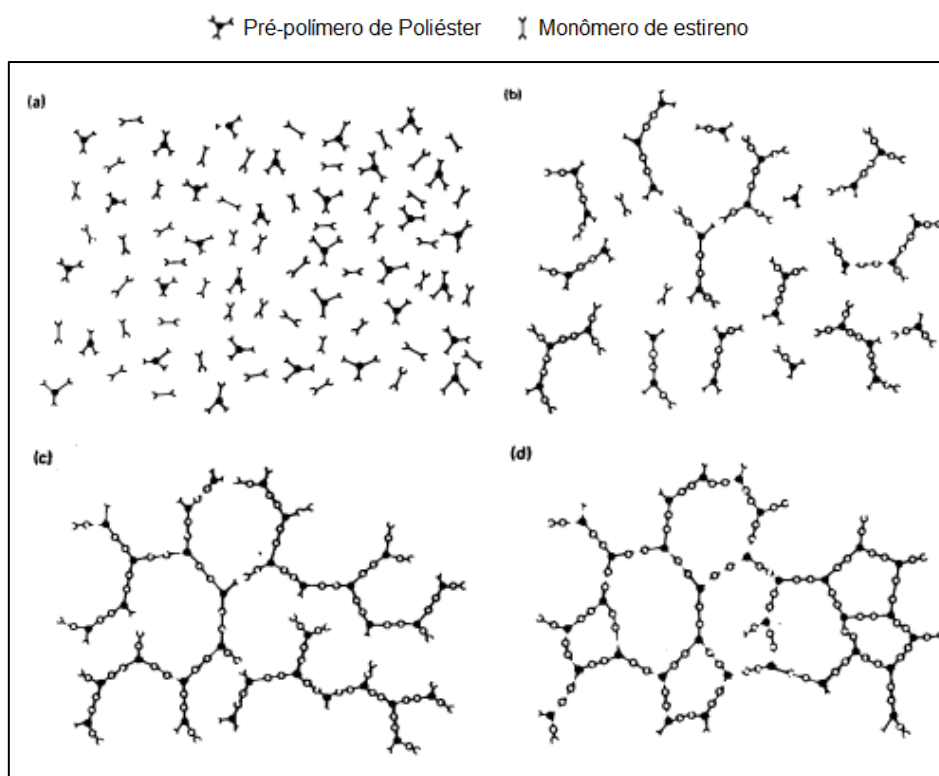


Figura 3: Esquema representativo do mecanismo de cura: (a) resina líquida (monômeros); (b) e (c) crescimento das cadeias poliméricas; (d) polímero reticulado (RUBIO, 2002).

Esse processo de reticulação pode ocorrer por diferentes mecanismos de polimerização classificados como:

- Radicalar (radical livre);
- Catiônica;
- Aniônica;
- Por catálise; e
- Por reação de condensação.

Neste estudo, o principal sistema de polimerização é o radicalar, que consiste em três etapas: iniciação, propagação e terminação (DE PAOLI, 2008; GASPAR, 2006).

2.1.3.1. Polimerização Radicalar

A polimerização radicalar usa um iniciador, espécie molecular com número de elétrons ímpares, normalmente um peróxido de fórmula geral R-O-

O-R, o qual sofre o rompimento das ligações químicas covalentes O-O, de forma homolítica³, mesmo a baixas temperaturas, gerando radicais livres (DE PAOLI, 2008; GASPAR, 2006).

A polimerização radicalar é uma reação em cadeia que consiste em três etapas sequenciais:

- Iniciação do monômero ativo;
- Propagação ou crescimento da cadeia ativa por adição sequencial de monômeros;
- Terminação da cadeia ativa (DE PAOLI, 2008; GASPAR, 2006; VANA, DAVIS, & BARNER-KOWOLLIK, 2002).

Na etapa de iniciação, este radical livre reage com a molécula insaturada do monômero, acoplando-se a ela e gerando um novo radical livre, como mostrado na Figura 4. Logo, na polimerização radicalar, a iniciação consiste em dois estágios:

- A dissociação do iniciador para formação de radicais; e
- A reação de adição de uma molécula de monômero ao radical.

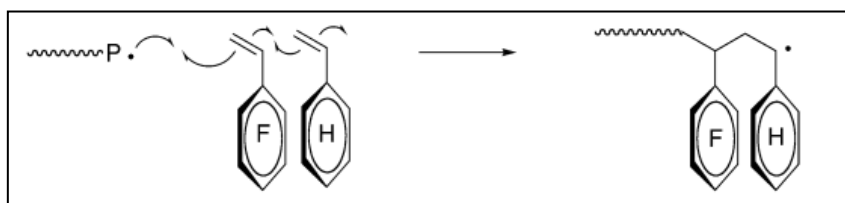
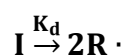


Figura 4: Exemplo de Copolimerização por radical-livre (PUGH, TANG, PAZ-PAZOS, SAMTANI, & DAO, 2007).

A dissociação consiste na quebra de uma ligação química do iniciador, I , e pode ser representada por:



Equação 1

³Ruptura homolítica ou homólise: é a quebra de uma ligação química em uma molécula, na qual cada átomo inicial da ligação retém um elétron do par que constituía a união, formando-se radicais-livres.

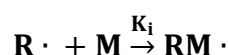
Sendo K_d a constante de dissociação, cuja dependência com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius:

$$K_d = A \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

Equação 2

Em que **A**, **-E_d**, **R**, **T**, são respectivamente, o fator de frequência específico para cada reação, a energia de ativação para a dissociação, a constante dos gases ideais e a temperatura absoluta (GASPAR, 2006).

A reação entre uma molécula de monômero e o radical formado, **R·**, é representada por:



Equação 3

Onde: K_i é a constante de iniciação.

Na etapa de propagação, este radical livre irá reagir com outras moléculas de monômero que estão em maior concentração no meio reacional, formando a cadeia polimérica, como mostrado na Figura 5 (DE PAOLI, 2008).

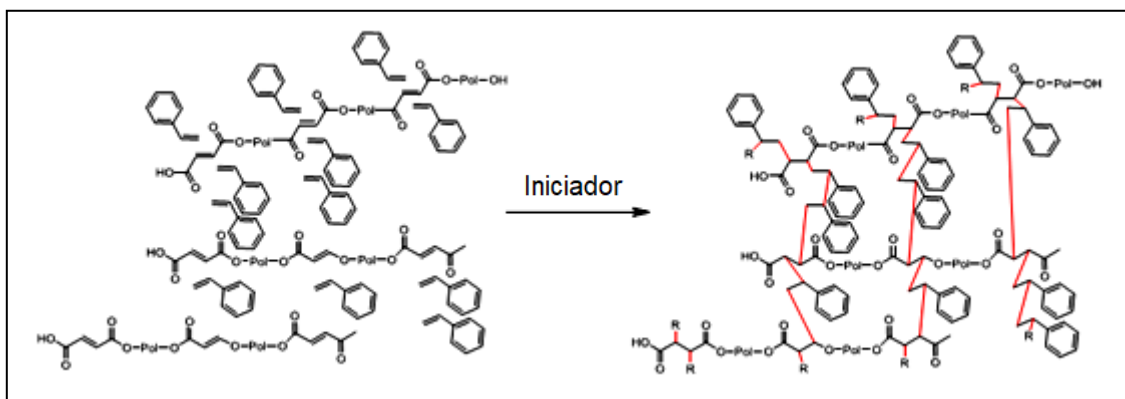
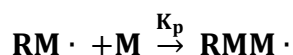
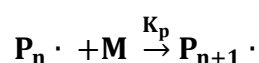


Figura 5: Representação do processo de cura em uma resina poliéster insaturada diluída em estireno (Pol = poliéster saturado) (SAMPERS, HUMTTEN, & GIJSMAN, 2015).

Ou seja, ocorrerá o ataque de uma molécula de monômero (**M**) por um radical, com a formação de um novo radical de maiores dimensões (macrorradical), sendo representada por (GASPAR, 2006):



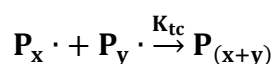
Equação 4



Equação 5

Em que K_p é a constante de propagação e **P**· é uma espécie ativa em crescimento (macrorradical).

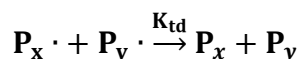
A terminação da reação de polimerização radicalar ocorrerá por recombinação de dois radicais livres ou por desproporcionamento, quando é transferido um átomo de hidrogênio de uma cadeia para outra (DE PAOLI, 2008). Portanto, o mecanismo de terminação por recombinação ocorre quando a propagação de dois macrorradicais, $\text{P}_x \cdot$ e $\text{P}_y \cdot$, com diferentes graus de polimerização se combinam de modo a formarem o polímero final, $\text{P}(x + y)$. Este mecanismo pode ser ilustrado pela seguinte equação:



Equação 6

A terminação pode também ocorrer através de uma reação de desproporção dando lugar a duas cadeias poliméricas, P_x e P_y . A reação de desproporção ocorre quando uma cadeia em crescimento subtrai um radical a outra cadeia em crescimento resultando na terminação das duas. Como consequência, uma cadeia terminada terá um grupo carbônico insaturado enquanto a outra terá um completamente saturado. Em ambos os casos a

terminação leva ao desaparecimento de dois radicais. A reação de desproporcionamento pode ser apresentada por (GASPAR, 2006):



Equação 7

Na Equação 6 e Equação 7, K_{tc} e K_{td} representam respectivamente, a constante de terminação por combinação e constante de terminação por desproporcionamento.

2.1.4. Mecanismos de Conversão

A conversão de uma resina é geralmente uma soma de várias reações, muitas vezes concorrentes, onde cada uma pode ter uma energia de ativação diferente. Como a amostra gera uma função linear de tempo-temperatura em um experimento de DSC convencional, o sinal representa, portanto, uma reação "média". (RICHARDSON, BAJAJ, *et al.*, 1992).

Em um contexto global, durante a cura de um polímero, o número de ligações cruzadas aumenta, assim como a massa molar média. O seu volume e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas são alteradas (MISHRA, BAJPAI, KATARE, & BAJPAI, 2007).

Primeiramente, coexistem estruturas de baixa massa molar, constituindo a parte solúvel do sistema, com estruturas de maior massa molar e insolúvel (gel). A medida que o processo de cura vai decorrendo, o percentual de material solúvel diminui aumentando a fase gel, sólida e insolúvel (GANGLANI, CARR, & TORKELOSON, 2002; ANTONUCCI, GIORDANO, CUSANO, NASSER, & NICOLAIS, 2006).

Jankovic (2010) descreve como sendo a transformação de um líquido termoendurecível reativo em um sólido vítreo, que envolve duas transições macroscópicas distintas:

- Gelificação molecular;
- Vitrificação.

A gelificação molecular é definida como o tempo ou a temperatura em que as moléculas poliméricas se unem através de ligações covalentes para formar uma rede tridimensional, que dá origem a um comportamento elástico, de longo alcance, no fluido macroscópico (JANKOVIC, 2010).

Já a vitrificação é quando a temperatura de transição vítrea do sistema se eleva até à temperatura de cura e as reações são encerradas ou drasticamente reduzidas, formando um sólido vítreo, devido ao aumento da densidade de reticulação e da massa molar (JANKOVIC, 2010). A vitrificação pode ocorrer em qualquer etapa da reação com formação de regiões vítreas previamente gelificadas ou não. Normalmente este fenômeno ocorre, contudo, após a gelificação e caracteriza-se por uma significativa redução da mobilidade das cadeias poliméricas, fruto da redução de volume livre existente no sistema (devido a um aumento tanto da densidade de ligações cruzadas e da massa molar do polímero). Portanto, corresponde a uma transição do estado líquido ou maleável (borracha) para o estado vítreo (sólido) (GASPAR, 2006; ALONSO, OLIET, GRARCÍA, RODRÍGUEZ, & ECHEVERRÍA, 2006; BLOCK, VAN MELE, VAN PUYVELDE, & VAN ASSCHE, 2013). A vitrificação pode aumentar a taxa de reação novamente por fornecimento adicional de energia através de uma operação de pós-cura (ALONSO, OLIET, GRARCÍA, RODRÍGUEZ, & ECHEVERRÍA, 2006).

Em termos de cinética, até o início da vitrificação o processo de cura é determinado por reações globais dos modelos químicos. Depois do início da vitrificação, a reação passa a ser controlada por difusão das cadeias poliméricas. Isso significa uma redução na reação de conversão com ocorrência dos fenômenos de terminação, provocando formação de estruturas não homogêneas e alteração das propriedades físicas e durabilidade do polímero curado (TEIL, PAGE, MICHAUD, & MANSON, 2004; GASPAR, 2006).

2.1.4.1. Análise do Processo de Conversão

Vários modelos de diagramas comportamentais e simulações matemáticas têm sido propostos para descrever o processo de conversão de resinas termorrígidas. Dentre as aplicações estão o aperfeiçoamento do processo, implantação de controle avançado de processos e treinamentos de engenharia, podendo esses modelos serem classificados em dois grandes grupos: Modelos Mecanicísticos e Modelos Fenomenológicos (NOGUEIRA, MACHADO, & QUADRI, 2007).

Os modelos mecanicísticos são mais precisos e são elaborados a partir das equações químicas que descrevem os processos de polimerização. Contudo, a sua implementação computacional requer grandes simplificações que desviam estes modelos da realidade. Além do mais, muitos dos parâmetros necessários para a sua implementação são de difícil aquisição.

Já os modelos fenomenológicos foram desenvolvidos assumindo que uma única reação pode representar todo o processo de cura, levando-se em consideração algumas variáveis de maneira quantitativa através de parâmetros pré-determinados (VARGAS, SACHSENHEIMER, & GUTHAUSEN, 2012). Estes modelos foram inicialmente propostos para curas termicamente iniciadas sendo descritos genericamente por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha)$$

Equação 8

Onde, **da/dt** é a taxa de reação, **k** a constante de velocidade de reação, **T** a temperatura e **f(α)** uma função de conversão.

A constante de velocidade de reação é dada pela lei de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT_{abs}}\right)$$

Equação 9

Sendo, k_0 uma constante, E a energia de ativação, R a constante dos gases e T_{abs} a temperatura absoluta.

E a energia de ativação calculada por (ASTM E698, 2016):

$$E \cong -2,19R \cdot \left[\frac{d \log_{10} \beta}{d(1/T_{j,r})} \right]$$

Equação 10

Onde: β é a taxa de aquecimento e $T_{j,r}$ é a temperatura no tempo j da reação.

Já a função de conversão é habitualmente dada por:

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n$$

Equação 11

Onde, α é a fração de conversão, m e n correspondem as ordens de reação. Sendo α calculada por (ISO 11357-5, 2014):

$$\alpha_j = \frac{\Delta H_j}{\Delta H_{tot,T}} \times 100$$

Equação 12

Onde:

ΔH_j - é a parte da entalpia de reação até à temperatura $T_{j,r}$, correspondente à parte da área do pico (do gráfico de fluxo de calor versus temperatura) entre a temperatura de início de $T_{i,r}$ e $T_{j,r}$;

$\Delta H_{tot,T}$ - é a entalpia total de reação medido a partir de um mapeamento da temperatura (gráfico de fluxo de calor versus temperatura), o que corresponde à área total do pico entre a temperatura de início de $T_{i,r}$ e temperatura final $T_{f,r}$ da reação.

2.2. ADITIVOS PARA POLÍMEROS

Aditivos podem ser conceituados como substância ou material que altera as propriedades de um polímero. Polímeros frequentemente contêm aditivos para modificar a cor (pigmentos e corantes), para melhorar propriedades mecânicas (enchimentos e reforços), para fornecer resistência ao calor e envelhecimento (antioxidantes e estabilizadores), para fornecer resistência à degradação (estabilizadores UV), para melhorar a resistência à chama (retardantes de chama), otimizar características de processamento (plastificantes, retardantes de cura lubrificantes, agentes desmoldantes e surfactantes) e para melhorar o desempenho (antiestáticos/condutores, agentes de expansão e conservantes) (AMPELLI, DI BELLA, *et al.*, 2006; FRIES, DEKIFF, *et al.*, 2013).

Uma nova geração de aditivos processados por hidrogenação catalítica, na presença de Ni como catalisador, foi recentemente relatada na literatura. Tais aditivos podem atuar como plastificantes para o poli(cloreto de vinila) (PVC) ou agentes de reticulação para a resina epóxi. No entanto, ainda é necessário estudar os mecanismos de reação entre as cadeias com a presença destes elementos. Mas já sabe-se que os mesmos não causam danos a saúde (atóxico) (DZIWINSKI, BERESKA, *et al.*, 2017).

Outra fonte não nociva de aditivos é a vegetal. Na literatura existem vários estudos com a utilização de óleos vegetais como aditivos para polímeros. Os recursos orgânicos se apresentam como um material renovável para a fabricação de novos produtos com uma ampla faixa de propriedades estruturais e características funcionais (GANDINI, LACERDA, *et al.*, 2016; GOBIN, LAULERGUE, *et al.*, 2015; SAMARTH e MAHANWAR, 2015). Recentemente foi descrita em patente a aplicação de óleo vegetal como plastificante de PVC. Nela comprovou-se que a transesterificação parcial de ácidos graxos vegetais com álcool e glicerina, e sua posterior acetilação e epoxidação, aumentou a flexibilidade do produto final (DE QUADROS JR e DE CARVALHO, 2016).

2.2.1. Aditivos de Origem Vegetal

Aditivos oriundos de recursos renováveis têm atraído muita atenção nos últimos anos. A utilização e aplicação de materiais vegetais tem gerado interesse da indústria química, especialmente a de polímeros, pois são uma plataforma renovável, apresentam ampla disponibilidade, muitos são descartados como resíduos, o que os torna também de baixo custo, além de excelentes quanto ao aspecto ambiental (ou seja, baixa ecotoxicidade e baixa toxicidade para os seres humanos) (SAMARTH e MAHANWAR, 2015).

Recentemente, tem havido uma grande demanda por óleos vegetais e ácidos graxos derivados deles, como matérias-primas renováveis para a indústria química e preparação de biopolímeros funcionais. Óleos vegetais com altos índices de viscosidade, baixa volatilidade e um alto ponto de fulgor são ideais para aplicações como lubrificantes e aditivos em polímeros. (PAPAGEORGIOU, TSANAKTSIS e BIKIARIS, 2014; GUNER, YAGCI e ERCIYES, 2006).

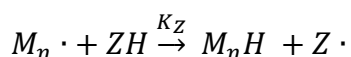
Atualmente, as maiores fontes de produção desses óleos são: soja, milho, linhaça, caroço de algodão ou amendoim. No entanto, outras fontes vegetais das quais se obtém óleos, são: palma, oliveira, castanhas e coco (RONDA, LLIGADAS, et al., 2011).

O material vegetal ou seu derivado (como óleo ou glicerídeo) pode ser modificado com a adição de grupos reativos via epoxidação, dupla troca de ligações (metátese), acrilação de reação de epóxios com hidreto maleico ou transesterificação. Assim, materiais vegetais modificados podem ser utilizados para melhorar a eficiência do processo de fabricação de diversos produtos atuando tanto na modificação quanto síntese de novos polímeros (GANDINI, 2011).

2.2.2. Aditivos Retardantes de Cura

Os aditivos retardantes de cura são substâncias que reagem com os radicais de iniciação e/ou propagação na polimerização dos monômeros. Essas substâncias podem ser divididas em dois tipos, de acordo com sua eficácia: como inibidores ou retardadores. Os inibidores neutralizam todos os radicais livres, sejam eles provenientes do iniciador, dos centros ativos das cadeias de pré-polímero ou do monômero. A polimerização é completamente parada até que o inibidor tenha sido consumido. Retardadores são menos eficazes que os inibidores e apenas neutralizam uma fração dos radicais. Neste caso, a polimerização pode ocorrer, mas a uma taxa menor. Eles podem atuar em qualquer temperatura e seu efeito é proporcional à sua concentração na resina (KHALID, HUSSIN, *et al.*, 2015; XU e LEE, 2005; LI e LEE, 2002; RAMIS e SALLA, 1995).

O processo cinético de retardamento e polimerização pode ser entendido com base em um esquema que consiste nos processos habituais de iniciação, propagação e terminação, além da reação de inibição (Equação 13 e 14):



Equação 13

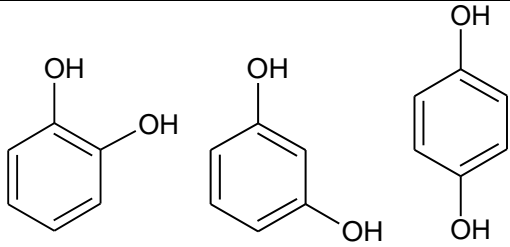
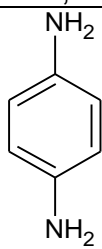
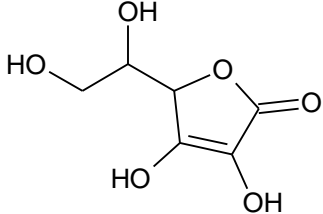
Onde **Z** é o inibidor ou retardador, **M_n·** é um radical, **K_z** é a constante de inibição e **H** é um átomo de hidrogênio. A análise cinética pode ser simplificada se assumir que os radicais inibidores, **Z·**, não reiniciam a polimerização e que terminam sem regeneração da molécula inibidora original (NOVAK, 1988).

Portanto, tendo em vista esse mecanismo de reação, os aditivos retardantes de cura mais comuns são (Tabela 1):

- Di ou Poli-Hidroxifenóis (NOVAK, 1988);
- Aminas Aromáticas (Fenil Diamina);
- Antioxidantes (Ácido Ascórbico);

- Compostos de Enxofre (NOVAK, 1988; MATYNIA, GAWDZIK, & OSYPIUK, 1998).

Tabela 1: Exemplos de estruturas químicas de retardantes de cura.

SUBSTÂNCIA	ESTRUTURA QUÍMICA
Hidroxifenóis	 (TONAMI, UYAMA, <i>et al.</i> , 1999; NOVAK, 1988)
Aminas Aromáticas (Exemplo: Fenil Diamina)	 (DULIBAN, 2011)
Antioxidantes (Exemplo: Ácido Ascórbico)	 (FATIMA, NASUR e ZAHRA, 2012)

Outras substâncias com efeito retardante têm sido também estudadas, como é o caso de nanotubos de carbono (CNTs) que foram descritos como retardantes da reticulação por radicais livres de polidimetilsiloxano (PDMS) (LI, MOON, LIN, YAO, WILKINS, & WONG, 2014). No mesmo trabalho, foi observado também que a densidade de reticulação e temperatura de transição vítrea diminuíram com a adição de CNTs.

Em outro trabalho, os pesquisadores utilizaram 2,4-pentanodiona (2,4-*pentanedione*) para manipular a gelificação e a cura da resina. No estudo percebeu-se que o aditivo, inicialmente, retardou as reações de conversão, aumentando o tempo de gelificação, e posteriormente, atuou como um co-promotor de cura para aumentar a taxa de conversão (LI e LEE, 2002).

2.2.3. Retardantes de Cura de Origem Vegetal

Muitos trabalhos relatados na literatura descrevem o estudo de polímeros obtidos a partir de matéria-prima vegetal ou de óleos extraídos de fontes renováveis. Há também estudos envolvendo aditivos de origem vegetal para polímeros, mas como cargas para preenchimento e melhoria das propriedades mecânicas e térmicas, não como retardantes de cura (SAINZ, SOUTO, *et al.*, 2016; FINK e LEONBEN, 2018; LIU, XIE e QIU, 2017; ECHEVERRI, RIOS e RIVAS, 2015).

O caso mais próximo encontrado neste tema foi o trabalho que produziu uma resina epóxi à base de lignina derivada da polpa de celulose, utilizada na fabricação de papel (chamada de *Kraft*), e misturou a resina epóxi convencional, à base de bisfenol A, em proporção de massa variada, mostrando que quanto maior o percentual em massa da resina epóxi à base de lignina maior é o tempo para cura total da mistura (FERDOSIAN, ZHANG, *et al.*, 2016).

2.3. CUPUAÇU

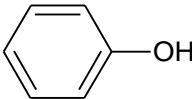
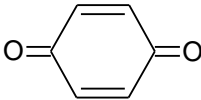
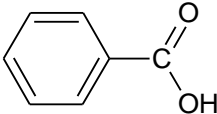
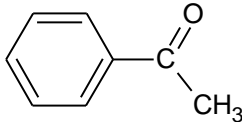
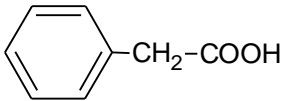
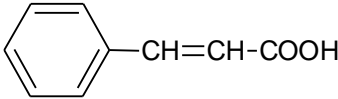
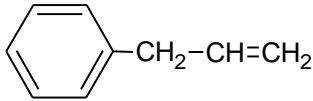
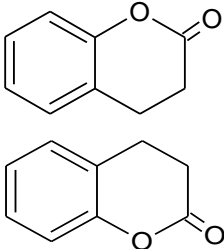
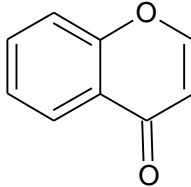
Pertencendo à família das Sterculiaceae, a qual possui 68 gêneros e 430 espécies, o cupuaçuzeiro pode ser encontrado na literatura sob sinônimos: *Bubroma grandiflorum* Willd. ex Spreng; *Grazuma grandiflora* Willd. ex Spreng G. Don; e *Theobroma macrantha* Bernoulli (THE PLANT LIST, 2018; LIMA, 2013). O cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum*) típico da Amazônia é uma das mais promissoras plantas frutíferas, com plantios consideráveis nos estados do Pará e do Amazonas. O cupuaçuzeiro também encontra-se em estado silvestre na parte do Sul e Sudeste da Amazônia Oriental, mas atualmente está disseminado por toda a bacia Amazônica, Norte do Maranhão e ocasionalmente em outros países como Colômbia, Venezuela, Equador, Costa Rica e Peru. Seu uso como alimento pode ser em variadas formas, como: sucos e doces (SANTOS, LIMA e LIMA, 1992; COSTA, MAIA, *et al.*, 2003).

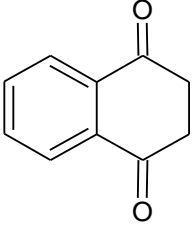
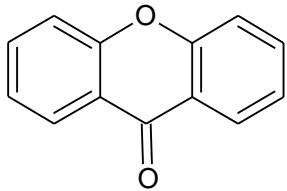
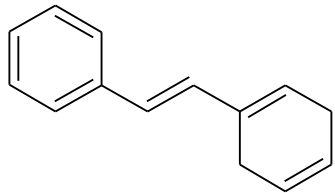
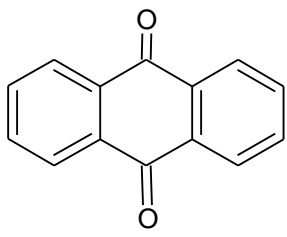
O rendimento dos frutos de cupuaçu varia de acordo com o tamanho, a procedência, o período de safra e o método de extração. Os frutos pesam em média 1,275 kg, com 43% de casca, 38,5% de polpa, 17,19% de semente e 2,85% de placenta (FERREIRA, 2010). A casca do fruto do cupuaçuzeiro é resíduo de biomassa agrícola que alguns produtores o utilizam para fabricação de adubo orgânico, mas na maioria das vezes são aglomerados em um lugar perto da área de processamento dos frutos, contribuindo para a proliferação de pragas e doenças que incidem sob a cultura do cupuaçuzeiro (SANTOS, SOUZA, *et al.*, 2004).

Alguns trabalhos foram publicados apresentando substâncias presentes na polpa, semente, epicarpo e endocarpo. Nesses estudos fitoquímicos ficou demonstrado que a polpa e as sementes de cupuaçu contêm polifenóis, antioxidantes potentes, incluindo flavonas, flavana-3-ols e proantocianidinas (YANG, PROTIVA, *et al.*, 2003; BARROS, VILLALBA, *et al.*, 2016; PUGLIESE, TOMAS-BARBERAN, *et al.*, 2013).

Os compostos fenólicos (polifenóis) são produtos do metabolismo secundário das plantas. Eles constituem um dos mais numerosos e amplamente distribuídos grupos de substâncias no reino vegetal, com mais de 8000 estruturas fenólicas conhecidas atualmente, podendo ser divididos em pelo menos 10 classes diferentes, dependendo de sua estrutura básica. Os flavonóides, que constituem o grupo único mais importante, podem ser divididos em 13 classes, com mais de 5000 compostos (WOLLGAST e ANKLAM, 2000; BRAVO, 1998). Na Tabela 2 são apresentadas as principais classes antioxidantes metabólicos.

Tabela 2: Principais classes dos antioxidantes metabólicos (BRAVO, 1998).

CLASSE	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	ESTRUTURA BÁSICA
Fenol simples	C ₆	
Benzoquinonas	C ₆	
Ácidos fenólico	C ₆ -C ₁	
Acetofenonas	C ₆ -C ₂	
Ácidos fenilacéticos	C ₆ -C ₂	
Ácidos hidroxicinâmicos	C ₆ -C ₃	
Fenilpropenos	C ₆ -C ₃	
Cumarinas, isocumarinas	C ₆ -C ₃	
Cromona	C ₆ -C ₃	

Naftoquinona	C_6-C_4	
Xantona	$C_6-C_1-C_6$	
Estilbeno	$C_6-C_2-C_6$	
Antraquinona	$C_6-C_2-C_6$	
Flavonoide	$C_6-C_3-C_6$	
Lignanas, neolignanas	$(C_6-C_3)_2$	
Lignina	$(C_6-C_3)_n$	

Em estudo recente foram isolados protoalcaloides da classe da xantina, sendo identificadas moléculas de cafeína (m/z 195), (Figura 6), e teacrina (m/z 225), (Figura 7), no endocarpo e epicarpo do cupuaçu (LIMA, 2013).

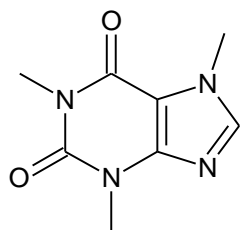


Figura 6: Representação da estrutura química da Cafeína.

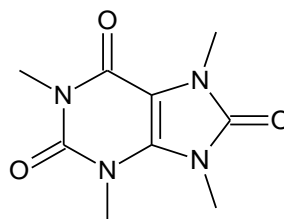


Figura 7: Representação da estrutura química da Teacrina.

MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os procedimentos utilizados em cada etapa experimental, incluindo as análises empregadas nas caracterizações dos materiais. A metodologia proposta está apresentada no organograma da Figura 8 e consiste em 5 etapas: Coleta e Preparação do Material Vegetal; Caracterização Física do Material Vegetal; Caracterização Química do Material Vegetal; Estudo da Cinética de Cura da Resina Poliéster com Adição de Material Vegetal; e Propriedades Físicas da Resina Poliéster Curada com Adição de Material Vegetal;

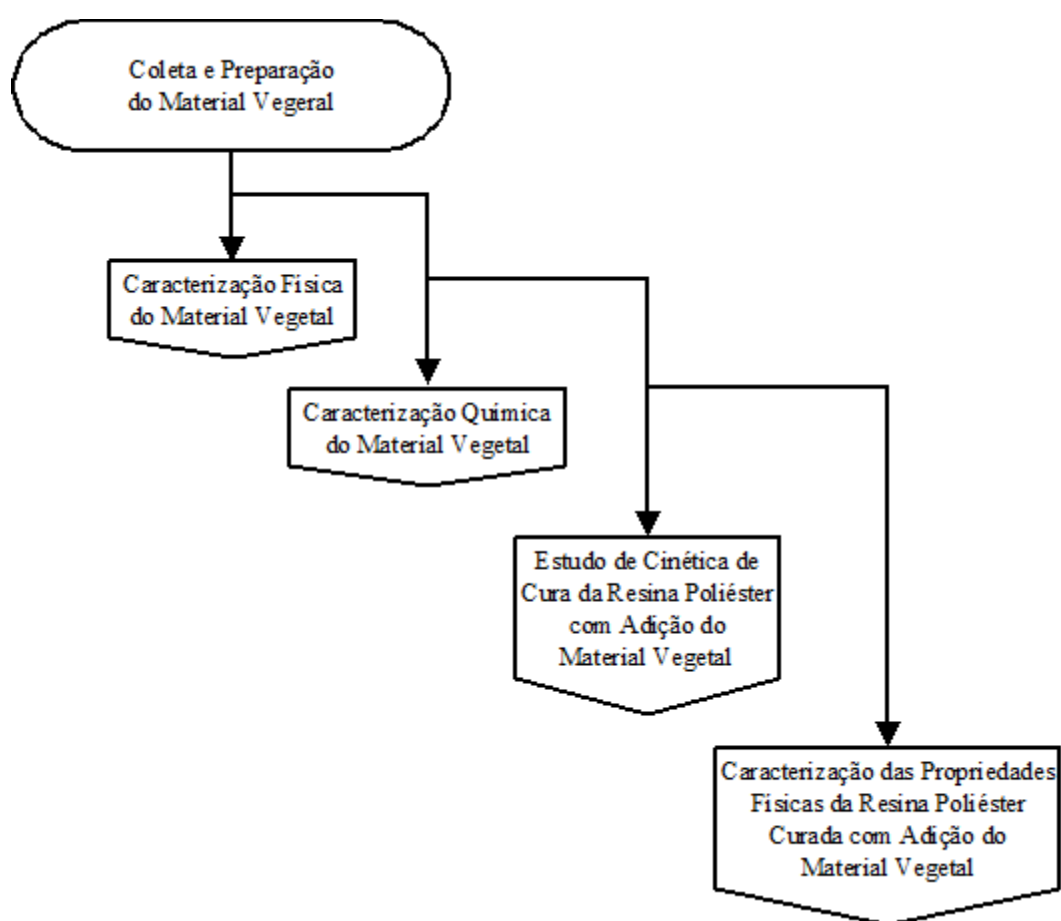


Figura 8: Organograma metodológico.

3.1. COLETA E PREPARAÇÃO DO MATERIAL VEGETAL

O epicarpo do fruto da espécie *Theobroma grandiflorum* utilizado nesta pesquisa foi obtido da empresa Cupuama – Cupuaçu do Amazonas Com. Ind.

Exp. Ltda, no município de Careiro/AM, em janeiro de 2014. A preparação do material seguiu o fluxograma apresentado na Figura 9.

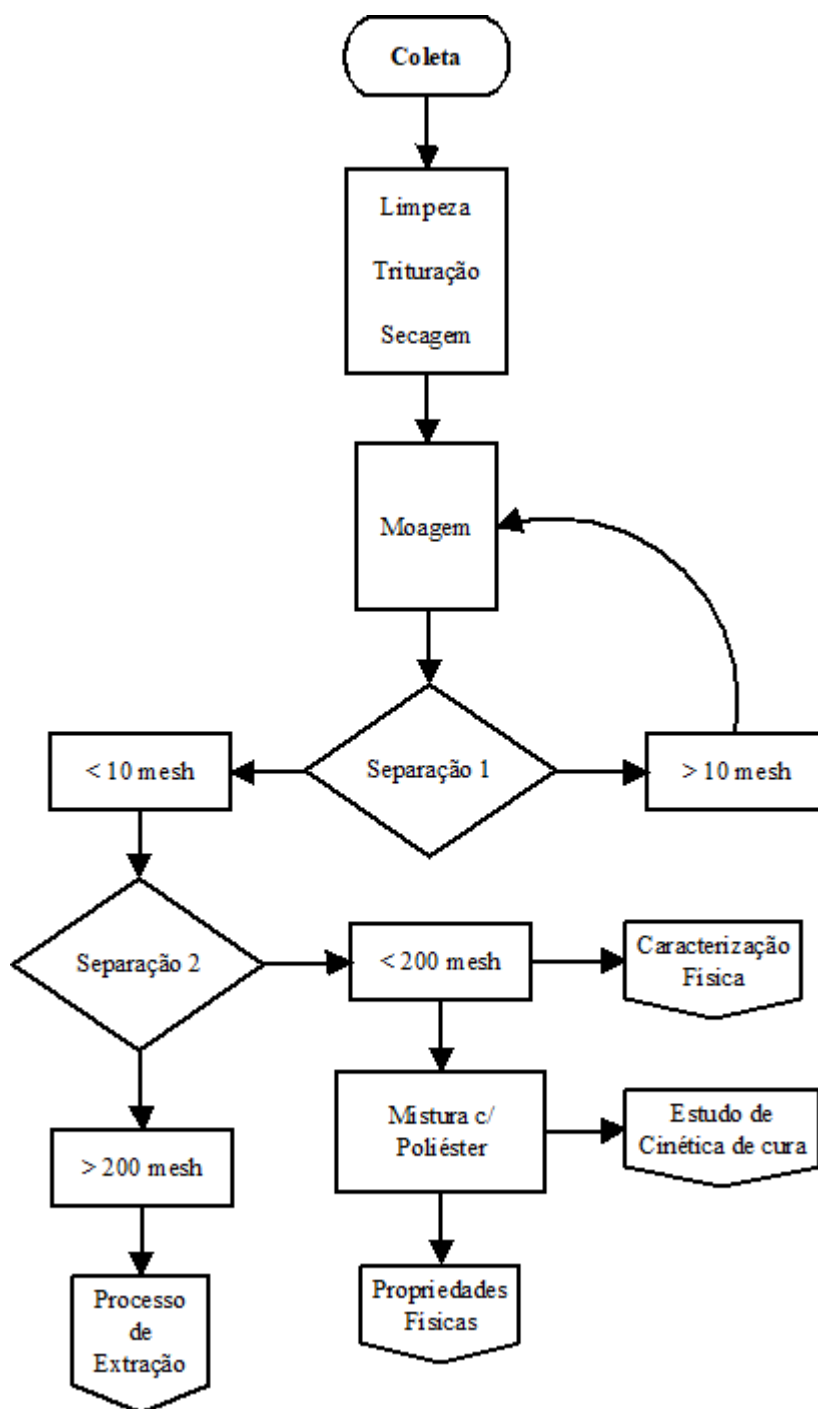


Figura 9: Fluxograma da preparação do material vegetal.

Inicialmente, o material foi lavado em água corrente, para remoção das impurezas presentes na superfície e quebrado em pedaços menores (Figura 10). Após a secagem parcial em temperatura ambiente, o material foi colocado

dentro de uma estufa a 100 °C durante 7 (sete) dias, para eliminação da umidade.



Figura 10: Epicarpo do cupuaçu após retirada da polpa.

Após secagem, o material foi moído para a cominuição das partículas e obtenção do material vegetal em forma de pó (Figura 11). Nessa etapa, foi utilizado um moinho de bolas Quimis, modelo Q298. As moagens foram realizadas em períodos de 24 horas, com 750 g de epicarpo do cupuaçu e 2.900 g de bolas de alumina (com diâmetros variados) no jarro de alumina com capacidade de 5 litros.



Figura 11: Pó da casca de cupuaçu.

Ao final de cada ciclo de moagem, todo o material foi separado por uma peneira de aço inoxidável de 10 mesh. O material retido nesta peneira de 10 mesh foi novamente colocado no jarro de alumina e adicionado mais casca de cupuaçu seca para completar os 750 g, reiniciando outro ciclo de moagem. Dessa forma, em cada ciclo de moagem eram obtidos 200 g de matéria. Esse processo foi realizado até a obtenção de 3,6 kg de material moído.

O material passante da peneira de 10 mesh foi então separado em uma peneira de 200 mesh. Parte desse pó foi utilizada para a confecção dos corpos-de-prova dos ensaios físicos (Ensaio de tração, determinação da temperatura de transição vítrea) e no estudo da cinética de cura da resina poliéster. O restante, juntamente com o material retido nesta peneira foi utilizado para a extração de compostos orgânicos.

3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO MATERIAL VEGETAL

A caracterização física do material vegetal foi realizada por Granulometria a Laser; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA); e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), como apresentado no fluxograma da (Figura 12).

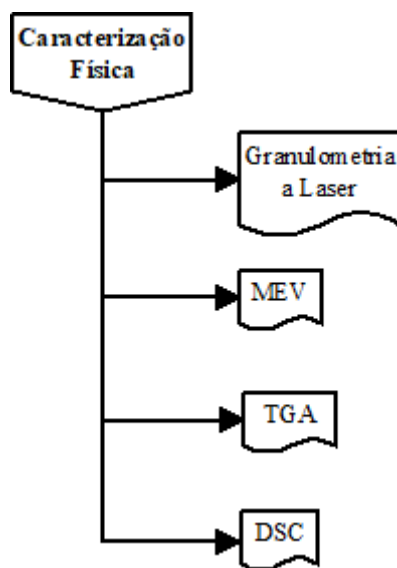


Figura 12: Fluxograma da caracterização das propriedades físicas do material vegetal.

3.2.1. Granulometria a Laser

A análise de granulometria a laser foi feita em um analisador de tamanho de partícula CILAS modelo 920L, com *software* CILAS versão 2.56. Nesta análise, foi usado detergente como agente dispersivo e assim evitar aglomeração durante as leituras. A amostra obtida da fração passante na

peneira de 200 mesh foi adicionada a água (meio dispersante) para a obtenção da distribuição de tamanho das partículas.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na análise morfológica da superfície do pó do material vegetal foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da HITACHI, modelo TM3000.

3.2.3. Análises Térmicas (TGA e DSC)

Para a determinação da perda de massa em função do aumento da temperatura foi utilizado um equipamento de análise simultânea TGA/DSC, SDT Q600 da TA Instruments. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 800 °C, com fluxo de gás nitrogênio 5.0 de 30 mL/min, em cadinho de alumina. Os dados adquiridos foram analisados no software TA Universal Analysis, da TA Instruments.

3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL VEGETAL

A caracterização química do material vegetal foi dividida em etapas de extração, partição e fracionamentos em coluna aberta, visando à separação e o isolamento de substâncias (Figura 13). A técnica de Cromatografia por Camada Delgada Comparativa (CCDC) foi utilizada para a avaliação da pureza e similaridade química das frações. O estudo da estrutura das substâncias isoladas foi realizado utilizando-se Espectrometria de Massas (MS) em conjunto com Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Inicialmente, foram selecionados para fracionamento e testes com resina poliéster (avaliada pelo método isotérmico de análise de cura), os extratos e fases com características antioxidantes.

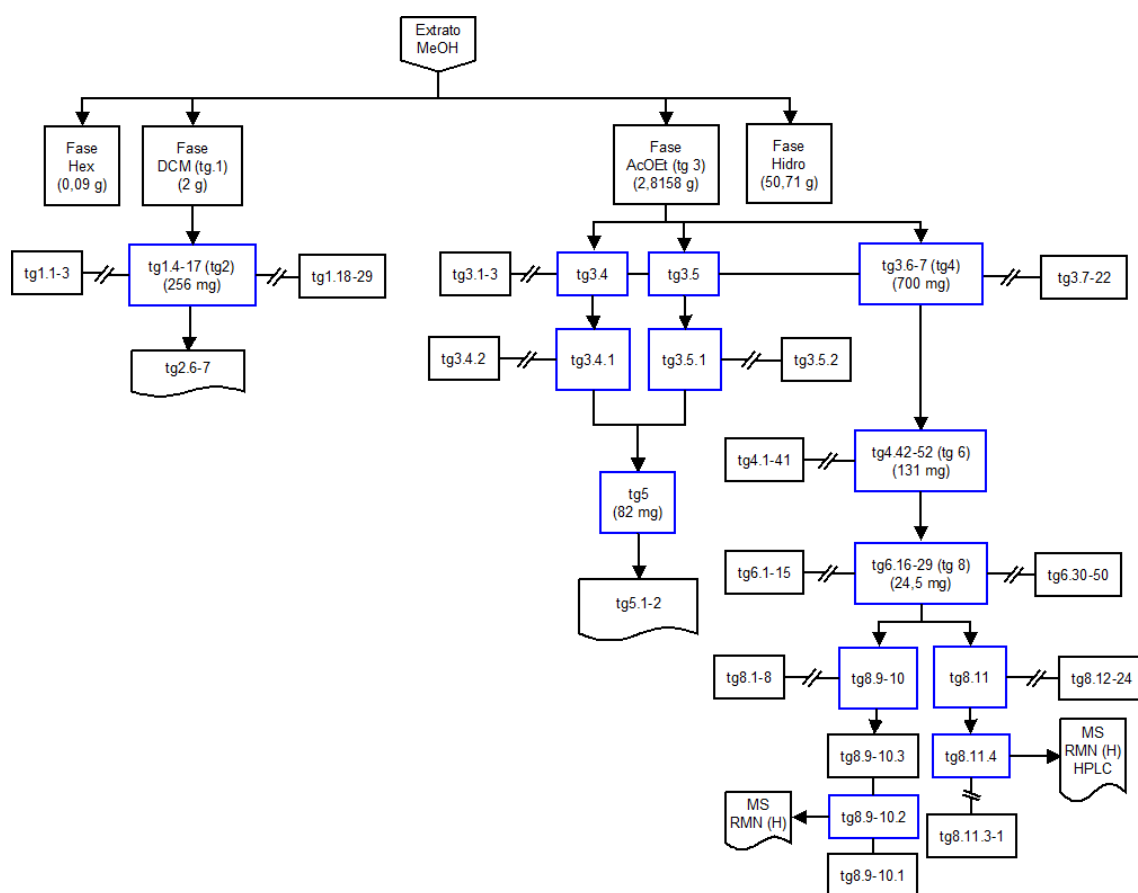


Figura 13: Fluxograma das etapas da caracterização química do material vegetal.

3.3.1. Materiais e Equipamentos

Para o preparo dos extratos foi utilizado banho em ultrassom (UNIQUE) e evaporador rotativo a vácuo (FISATOM) para a evaporação dos solventes. Também foram utilizados um equipamento de Ressonância Magnética Nuclear – RMN, da Bruker Biospin, modelo Fourier 300 de 7,0 Tesla, equipado com sonda para núcleos de $^{13}\text{C}/^1\text{H}$, bobina de gradiente e canal de *lock* de deutério, Espectrômetro de Massas, da Bruker Daltonics, modelos Amazon Speed com analisador “iontrap” e microTOF Q-II com analisador “Time-of-Flight” de alta resolução, ambos com fontes de ionização ESI e APCI e Cromatografia líquida de alta performance, da Shimadzu, com unidade de bombeamento LC-6AD, auto injetor SIL-10AF e detectores UV SPD-M20AHPLC.

Solventes com grau comercial de pureza foram previamente destilados e utilizados para as extrações, partições, cromatografias em coluna aberta (fracionamento) e cromatografias em camada delgada comparativa (CCDC) (Tabela 3).

Tabela 3: Principais solventes utilizados, por ordem de polaridade.

Solvente	Sigla	Fórmula	Polaridade
hexano	Hex	C ₆ H ₁₄	0,0
diclorometano	DCM	CH ₂ Cl ₂	3,4
acetato de etila	AcOEt	C ₄ H ₈ O ₂	4,3
acetona	Acetona	C ₃ H ₆ O	5,4
metanol	MeOH	CH ₃ OH	6,6
água	H ₂ O	H ₂ O	9,0

As fases estacionárias utilizadas para a cromatografia em coluna aberta foram: Sílica Gel 60, 230 – 400 *mesh* (MERCK); Poliamida 6, 50 – 160 µm, da Fluka Analytical; e *Sephadex*® LH-20, 25-100 µm, da Sigma.

Para a Cromatografia em Camada Delgada Comparativa (CCDC), utilizaram-se Cromatofolhas de sílica gel 60, com indicador de fluorescência UV 254nm, com 0,20 mm de espessura (MACHEREY – NAGEL - MN).

Para a revelação das cromatoplas obtidas em CCDC foram utilizados reveladores físicos e químicos:

- **Físicos:** luz ultravioleta (comprimentos de onda de 254 nm e 365 nm);
- **Químicos:**
 - 1,1-difenil-2-picrilhidrazila (DPPH) (SIGMA ALDRICH), (indicativo de antioxidantes);
 - cloreto férrico (FeCl₃) (VETEC), para substâncias aromáticas;
 - sulfato de cério IV [Ce(SO₄)₂] (VETEC) para terpenos
 - anisaldeído sulfúrico (4metoxibenzaldeído) (VETEC), seguido de aquecimento entre 50 – 100 °C por 2 min, como revelador universal, quando apresenta cores roxas, rosas e vermelhas são

indicativos de terpenos⁴ e manchas amarelas são indicativas de flavonoides⁴. Essa última classe química é conhecida por seu potencial antioxidante (GASTALDO, 2013; HIDALGO, NUNOMURA, & NUNOMURA, 2016; DEWICK, 2002).

3.3.2. Extração por Solvente

Nesta primeira etapa, após a moagem do material vegetal, foi iniciado o processo de extração por solvente. Esta técnica permite a retirada de substâncias orgânicas do material vegetal, onde podem estar ricas substâncias bioativas, incluído os flavonoides, uma classe das substâncias fenólicas (DORNAS, OLIVEIRA, RODRIGUES-DAS-DORES, SANTOS, & NAGEM, 2007), logo, doadoras de elétrons. O solvente utilizado foi metanol (MeOH) P.A, uma vez que este apresenta grande afinidade química com as substâncias orgânicas polares (flavonoides), onde se espera que esteja concentrada a atividade antioxidante. O processo de extração por solvente, esquematizado na Figura 14, seguiu as seguintes etapas:

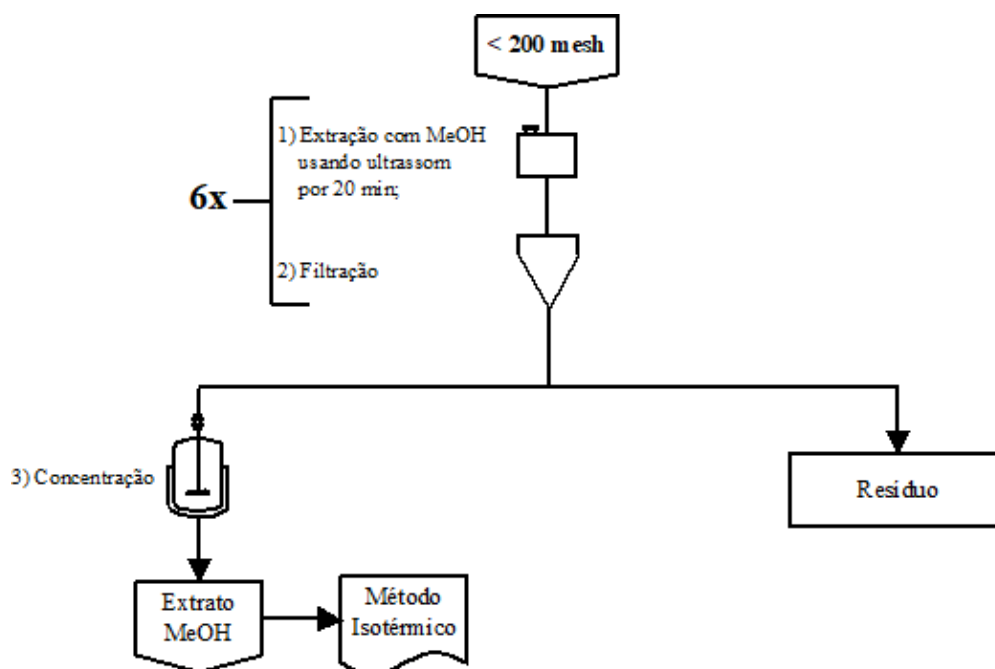


Figura 14: Fluxograma das etapas do processo de extração por solvente.

⁴ Os terpenos e flavonoides são classes de substâncias naturais, metabolitos secundários, encontrados em diversas espécies vegetais (PAVARINI e LOPES, 2016).

- I) Pesagem de 300 g do material vegetal moído;
- II) Mistura com 900 mL de MeOH (álcool metílico) P.A., em um erlenmeyer de 2000 mL;
- III) Agitação em banho ultrassônico por 20 minutos, em temperatura ambiente e frequência de 40 KHz;
- IV) Filtragem simples (Figura 15), para separação da solução metanólica (Figura 16) do material vegetal.



Figura 15: Filtragem simples.



Figura 16: Mistura da casca do cupuaçu moída mais o metanol.

Ao final da etapa IV, o processo retornou para a etapa II, onde foram adicionados outros 900 mL de MeOH P.A. Após a 6ª filtragem, a casca de cupuaçu moída foi descartada e um novo ciclo foi realizado a partir da etapa I.

Em seguida, a solução metanólica foi concentrada em evaporador rotativo para a separação do solvente e extrato (chamado aqui de extrato “bruto”). O equipamento foi utilizado na temperatura 40 °C, com rotação de 65 rpm, aproximadamente.

3.3.3. Partição

Inicialmente, foram pesados 5 g do extrato metanólico, solubilizado em 250 mL de solução Metanol/Água (MeOH/H₂O), na proporção de 1:1 e vertido dentro de um funil de separação. A partição (Figura 17) iniciou quando foi acrescentado o mesmo volume de Hexano P.A (Hex). A mistura foi agitada e colocada em repouso por cerca de 1 minuto, o que permitiu a separação por densidade em duas fases, sendo a parte superior a concentração de Hex + extrato e a parte inferior a concentração da solução hidrofílica MeOH/H₂O + extrato. Esse processo repetiu-se mais 2 vezes e toda a fase hexano removida foi concentrada no rotaevaporador.

A fase hidrofílica foi então misturada com 250 mL de diclorometano P.A (DCM), repetindo-se todo o processo da partição descrito acima até ser obtida a concentração da fase DCM e depois com acetato de etila P.A (AcOEt).

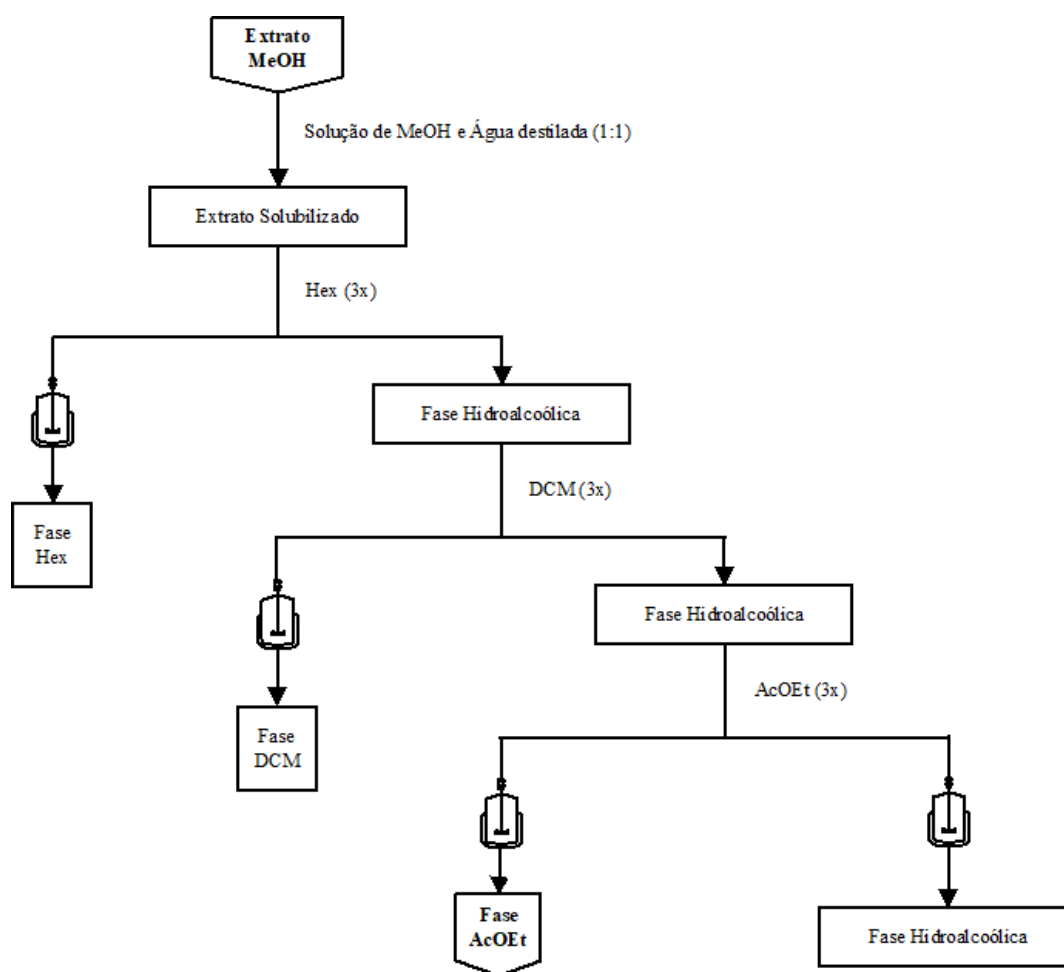


Figura 17: Fluxograma da partição do extrato de *Theobroma grandiflorum*.

3.3.4. Fracionamento

Antes da seleção do método cromatográfico de fracionamento (Figura 13) da fase estacionária e dos eluentes mais eficientes na separação, as fases obtidas na partição foram analisadas por Cromatografia em Camada Delgada Comparativa (CCDC), por se tratar de uma técnica simples e rápida para análise qualitativa de pequenas quantidades de material (CÉSAR, BRAGA, SOARES, NUNAN, BARBOSA, & CAMPOS, 2007).

A CCDC foi realizada a partir da deposição, com o auxílio de um capilar, de uma alíquota da amostra, solubilizada em um sistema de solventes, na parte inferior de uma placa de sílica. Dessa forma, uma placa foi preparada para cada sistema de eluição e reveladores.

3.3.4.1. tg1 – Fracionamento da fase DCM

A fase DCM foi fracionada em uma coluna cromatográfica aberta ($h \times \varnothing = 30 \times 2$ cm) recheada com sílica gel 60 (230-400 mesh da MERCK) como fase estacionária e eluição com gradiente de acordo com a Tabela 4. A massa de amostra utilizada foi 2 g, para 40 g de sílica. Foram recolhidas 29 frações de aproximadamente 30 mL cada, que foram reunidas analisadas por CCDC e reunidas de acordo com suas semelhanças químicas.

Tabela 4: Sistema de eluição da tg1

Sistema	Proporção	Volume (mL)	Frações
DCM/AcOEt	1:1	100	1-5
DCM/AcOEt	3:7	100	5-10
AcOEt	100%	100	11-17
AcOEt/MeOH	1:1	100	18-29

3.3.4.2. *tg2 – Fracionamento das frações reunidas 4-17 da tg1*

As frações de número 4 a 17 do fracionamento tg1, foram reunidas e nomeada de *tg2*. Um novo fracionamento foi realizado em coluna cromatográfica aberta ($h \times \varnothing = 30 \times 1,5$ cm) com sílica gel 60 (230-400 *mesh* da MERCK) como fase estacionária e eluição com gradiente de acordo com a Tabela 5. A massa de amostra utilizada foi 256 mg, para 21 g de sílica. Foram recolhidas 43 frações de aproximadamente 30 mL cada, que foram reunidas depois de analisadas por CCDC.

Tabela 5: Sistema de eluição da tg2

Sistema	Proporção	Volume (mL)	Frações
DCM/MeOH	98:2	100	1-8
DCM/MeOH	95:5	100	9-13
DCM/MeOH	9:1	100	14-22
DCM/MeOH	85:15	100	23-31
DCM/MeOH	8:2	50	32-34
DCM/MeOH	7:3	75	35-38
DCM/MeOH	1:1	75	39-42
MeOH	100%	60	43

3.3.4.3. *tg3 – Fracionamento da fase AcOEt*

A fase AcOEt foi fracionada por coluna cromatográfica aberta ($h \times \varnothing = 36 \times 4,5$ cm) empregando Sephadex LH-20 (SIGMA ANDRICH) como fase estacionária e MeOH 100% e MeOH/H₂O (9:1) como fase móvel. Cada sistema de eluição consistiu de 1000 mL, aproximadamente. Ao final, para os 2,8158 g de amostra utilizadas, foram recolhidas 22 frações de aproximadamente 90 mL, que depois foram analisadas em CCDC e reunidas.

3.3.4.4. *tg4 – Fracionamento das frações reunidas 6-7 da tg3*

Neste fracionamento utilizou-se coluna aberta ($h \times \varnothing = 27,5 \times 3$ cm), com sílica gel 60 (230-400 *mesh* da MERCK) como fase estacionária e eluição com gradiente conforme a Tabela 6. Nesta etapa foram utilizados 700 mg de amostra para 70 g de sílica. Ao final, foram recolhidos 49 frações de aproximadamente 40 mL.

Tabela 6: Sistema de eluição da tg4.

Sistema	Proporção	Volume (mL)	Frações
DCM/Acetona	90:10	230	1-12
DCM/Acetona	85:15	200	13-23
DCM/Acetona	80:20	200	24-33
DCM/Acetona	75:25	200	34-39
DCM/Acetona	70:30	200	40-41
DCM/Acetona	50:50	200	42-45
DCM/Acetona	30:70	400	46-47
Acetona	100%	200	48-49

3.3.4.5. *tg5 – Fracionamento das frações 4-5 da tg3*

Devido a presença de precipitações nas frações 4 e 5, uma partição foi realizada, antes do fracionamento, para permitir a separação do sobrenadante e precipitado de forma mais eficaz. O processo foi realizado pela solubilização de cada fração em solução de 20 mL de MeOH/H₂O 1:1 e depois 3 passagens de 15 mL de hexano pelo funil de separação. Ao final, foram obtidas 4 novas frações, como mostrado na Figura 18.

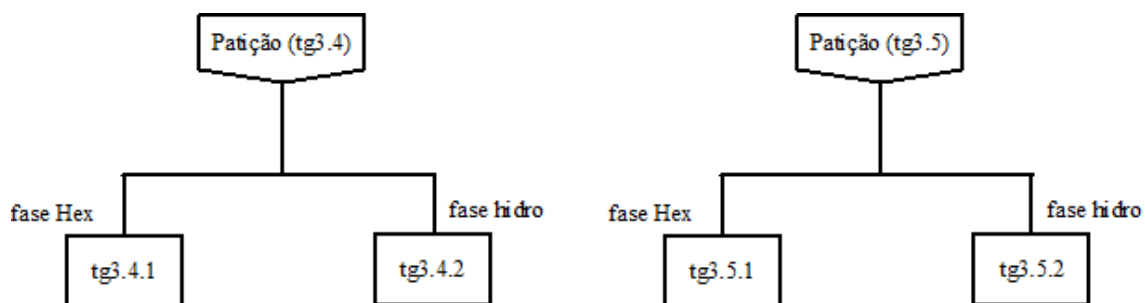


Figura 18: Partição das frações tg3.4 e tg3.5.

Por apresentarem semelhança química, as frações: tg3.4.1 e tg3.5.1, foram reunidas e levadas para a purificação em coluna aberta ($h \times \varnothing = 27,5 \times 1$ cm), com sílica gel 60 (230-400 mesh da MERCK) como fase estacionária e eluição com gradiente conforme a Tabela 7. Nesta etapa foram utilizados 0,0823 g de amostra para 8,23 g de sílica. Ao fim, foram recolhidas 24 frações de aproximadamente 20 mL.

Tabela 7: Sistema de eluição da tg5.

Sistema	Proporção	Volume (mL)	Frações
Hex/Acetona	80:20	120	0-4
Hex/Acetona	75:25	10	5
Hex/Acetona	70:30	60	6-8
Hex/Acetona	65:35	60	9-12
Hex/Acetona	60:40	60	13-15
Hex/Acetona	1:1	60	16-18
Acetona	100%	60	19-21
MeOH	100%	60	22-24

3.3.4.4. tg6 – Fracionamento das frações reunidas da 42 a 52 da tg4

Neste fracionamento utilizou-se coluna aberta ($h \times \varnothing = 43,5 \times 1,5$ cm), com poliamida (50-160 μ m da Fluka Analytical) como fase estacionária e

eluição com gradiente conforme a Tabela 8. Nesta etapa foram utilizados 131,4 mg de amostra. Ao final, foram recolhidos 50 frações de aproximadamente 15 mL.

Tabela 8: Sistema de eluição da tg6.

Sistema	Proporção	Volume (mL)	Frações
H ₂ O/MeOH	70:30	200	1-12
H ₂ O/MeOH	60:40	200	13-25
H ₂ O/MeOH	10:10	200	26-40
H ₂ O/MeOH	30:70	100	41-45
MeOH	100 %	100	46-50

3.3.4.5. tg8 – Fracionamento das frações reunidas da 16 a 29 da tg6

Neste fracionamento utilizou-se coluna aberta (h x Ø = 34,5 x 0,7 cm), com Sephadex LH-20 (SIGMA ANDRICH) como fase estacionária e eluição com gradiente conforme a Tabela 9. Nesta etapa foram utilizados 24,5 mg de amostra. Ao final, foram recolhidas 24 frações.

Tabela 9: Sistema de eluição da tg8.

Sistema	Proporção	Volume (mL)	Frações
MeOH	100 %	20	1-23
MeOH/H ₂ O	9:1	10	24

3.3.4.6. Cromatografia por Camada Delgada Preparativa da Fração tg8.9-10 e tg8.11

Nesta etapa do processo de separação foi utilizada a técnica de Cromatografia por Camada Delgada Preparativa (CCDP), na qual utilizou-se

uma placa 20 x 20 cm de sílica gel, como fase estacionária, e eluída em Hex/Acetona 7:3. Nesta etapa foram utilizados 0,0024 g da fração tg8.9-10 em uma das placas e 0,0047 g da fração tg8.11 em outra placa. Ao final, na placa da fração tg8.9-10 foram observadas 3 bandas de separação e na placa da fração tg8.11 foram observadas 4 bandas.

3.3.5. Atividade Antioxidante

A avaliação da atividade antioxidante foi realizada nas fases separadas pelo processo de partição, fazendo uso do DPPH nos ensaios. O processo foi realizado em duas etapas:

- i- *Preparação da curva do DPPH:* Consistiu em adicionar 990 mL de DPPH⁵ em seis microtubos com 10 µL de solução de ácido ascórbico⁶ em concentrações diferentes (0; 100; 200; 400; 800 µg/mL). O material foi posto em repouso por 30 min para em seguida ser realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 517 nm.
- ii- *Ensaio com os extratos:* Após a verificação da curva de calibração e sua linearidade, adicionou-se 0,5 mg/mL dos extratos nas soluções de DPPH. Em seguida, após 30 minutos de reação, realizou-se a leitura da absorbância (517 nm). Por fim, a variação da absorbância dos extratos foi comparada com o ácido ascórbico para a avaliação quantitativa do potencial antioxidante.

⁵ A solução de DPPH foi preparada solubilizando 28 mg de DPPH com 1 mL de DCM e avolumando com MeOH até 100 mL.

⁶ A solução de ácido ascórbico foi preparada solubilizando ácido ascórbico com água deionizada.

3.4. CINÉTICA DE CURA DO POLIÉSTER COM ADIÇÃO DO MATERIAL VEGETAL

O estudo de cinética de cura foi realizado para as mesmas proporções de massa de material vegetal, ou seja, 0% (polímero puro), 0,5%, 1% e 2% da fração passante na peneira de 200 mesh.

O processo de preparação das amostras seguiu as seguintes etapas:

- 1- Pesagem do material vegetal;
- 2- Pesagem da resina de poliéster;
- 3- Mistura manual por dois minutos;
- 4- Pesagem do catalisador;
- 5- Mistura manual por 1 minuto;
- 6- Separação de uma alíquota no porta amostra do equipamento.

O equipamento empregado, nos estudos de cinética de cura, foi o SDT Q600 da TA Instruments.

3.4.1. Método com Variação da Temperatura

O estudo da variação da temperatura da cinética de cura seguiu recomendações das normas (ISO 11357-5, 2014; ASTM E698, 2016). As curvas da taxa de conversão *versus* temperatura foram determinadas para cada composição, além de um gráfico comparativo da energia de ativação ao longo da taxa de conversão.

Quatro taxas de aquecimento (3, 5, 8 e 10 °C/min) foram avaliadas e, para cada composição, foram realizadas três varreduras, com fluxo de gás nitrogênio 5.0 de 30 mL/min, em cadinho de alumina.

3.4.2. Método Isotérmico

Alterações no tempo de cinética de cura entre amostras podem ser comparadas de forma direta, por meio das curvas de fluxo de calor *versus* tempo de reação. Os ensaios foram realizados seguindo os procedimentos descritos na norma (ASTM E2070, 2013).

O forno do equipamento SDT Q600 foi inicialmente pré-aquecido até a temperatura de 27,4 °C (temperatura média ambiental local) (OLIVEIRA, ARAÚJO, CARVALHO, & COSTA).

Para os testes com o extrato e as partições, depois de secos, a massa misturada a resina foi calculada levando-se em consideração os rendimentos de obtenção de cada fase (Tabela 10) e realizado um cálculo estequiométrico para determinar a equivalência com o material vegetal particulado em 2% de massa.

3.4. PROPRIEDADES FÍSICAS DO POLIÉSTER COM ADIÇÃO DO MATERIAL VEGETAL

A caracterização física do poliéster com adição do material vegetal foi realizada com a finalidade de verificar os efeitos das substâncias químicas da casca do cupuaçu nas propriedades térmicas e mecânicas da resina poliéster (Figura 19). Para estes ensaios foi utilizado o material moído que passou pela peneira de 200 mesh.

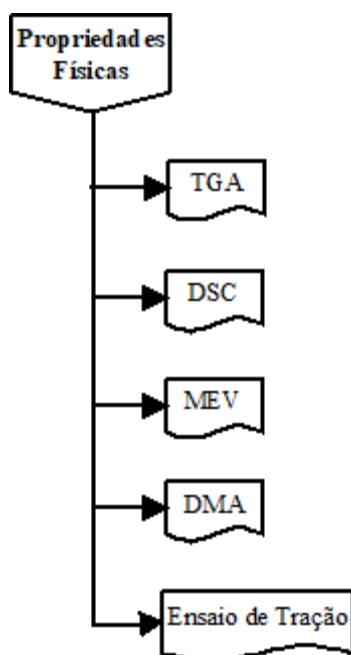


Figura 19: Fluxograma da caracterização física do poliéster com adição do material vegetal.

Placas de resina poliéster com dimensões nominais de 40 x 20 x 0,7 cm foram fabricadas com 0%, 0,5%, 1% e 2% em massa do material vegetal. Corpos-de-prova foram produzidos a partir dessas placas para realização de análise térmica, análise dinâmico-mecânica e ensaio de tração. Para a confecção das placas foi utilizada resina poliéster insaturada e catalisador do tipo MEK-P, produzidos pela Polynt Composites Brasil Ltda. A razão resina e catalisador obedeceu a proporção em massa de 100:1.

3.5.1. Análises Térmicas (TG/DSC)

As análises térmicas — TGA e DSC — foram realizadas utilizando um equipamento SDT Q600, da TA Instruments, que possibilita a realização das duas técnicas simultaneamente na mesma amostra. O procedimento de ensaio seguiu recomendações da norma ASTM D6604-00, que estabelecem a realização de um ciclo térmico preliminar com uma temperatura suficiente para apagar o histórico térmico e tensões moleculares.

Desta forma, foram utilizados os seguintes procedimentos:

- 1- Aquecimento até 150 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min;
- 2- Isoterma por 10 minutos a 150 °C;
- 3- Resfriamento até 30 °C;
- 4- Isoterma por 10 minutos a 30 °C;
- 5- Aquecimento até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min;

Foram realizados testes em três corpos-de-prova, de cada composição e os dados adquiridos foram analisados no software TA Universal Analysis, da TA Instruments.

3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A amostra foi fraturada criogenicamente, isto é, foi rompida depois de mergulhada em nitrogênio líquido e a superfície de fratura foi revestida com uma camada de ouro e depois analisada por um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 SUPERSCAN com filamento de tungstênio.

3.5.3. Análise Dinâmico-Mecânica

Corpos-de-prova foram preparados para determinação do módulo de Armazenamento (E') e temperatura de transição vítrea (T_g) por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), seguindo recomendações da norma (ASTM D5023, 2015). Foram confeccionados cinco corpos-de-prova com dimensões nominais de 60 x 13 x 3 mm, para cada uma das composições já mencionadas.

Todos os ensaios foram realizados no modo de flexão em três pontos, com deformação máxima de 0,3%. O intervalo de temperatura estudado foi entre a temperatura ambiente e 100 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Para a determinação do módulo de armazenamento médio na região vítrea foram considerados os valores de módulo de todas as amostras na temperatura de 35 °C. A temperatura de transição vítrea média (T_g) foi determinada com base nos picos de $\tan \delta$ para cada tipo de material.

3.5.4. Ensaio de Tração

Para os ensaios de tração, cinco corpos-de-prova foram confeccionados para cada uma das composições, seguindo recomendações da norma (ASTM D638, 2016). As amostras foram cortadas de acordo com as medidas descritas na Figura 20 e lixadas até a espessura nominal de 7 mm.

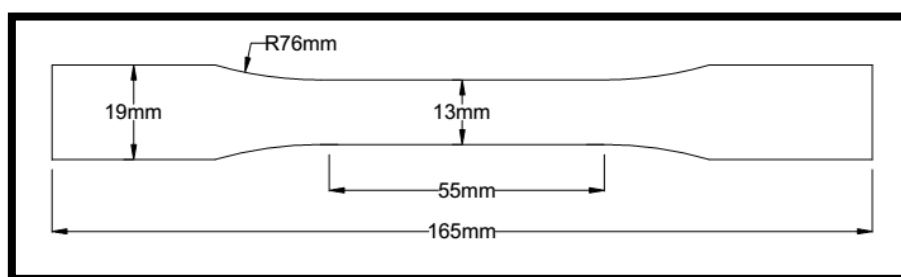


Figura 20: Medidas dos corpos-de-prova do ensaio de tração.

Os testes de tração foram realizados em uma máquina universal, da Shimadzu, com capacidade de 30 KN, acompanhados de um sistema de aquisição de dados (HBM Spider 8), para medição eletrônica de deformação. Para as medidas de deformação, *strain gages* HBM 350 ohms, com dimensões de $a = 6$ mm; $b = 2,8$ mm; $c = 13$ mm; e $d = 6$ mm, foram fixados aos corpos-de-prova. Cada corpo-de-prova foi ensaiado a uma velocidade de 1,0 mm/min para a medição do módulo de elasticidade e 5,0 mm/min para medição da resistência a tração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados das análises do material vegetal moído, dos testes fitoquímicos e da resina poliéster insaturada com adição do material vegetal moído. Além disso, estão apresentados e discutidos os resultados dos estudos cinéticos pelo método de varredura da temperatura, com a temperatura inicial de cura, grau de cura, a energia de ativação e os resultados dos estudos cinéticos pelo método isotérmico do poliéster puro da mistura com o material vegetal, do extrato bruto e das fases das partições.

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO MATERIAL VEGETAL

4.1.1. Granulometria à Laser

Após a moagem, a granulometria por difração à laser do material passante na peneira de 200 mesh foi determinada (Figura 21). Os resultados indicaram um valor médio de tamanho das partículas de 12,5 μm e valores cumulativos a 10%, 50% e 90% de 2,0 μm , 12,5 μm e 23,6 μm , respectivamente.

A determinação do tamanho de partículas é importante porque pode exercer influência na resistência mecânica do material compósito. Estudos publicados na literatura indicam que a resistência mecânica é menor em compósitos com adição de partículas maiores (RAJU e KUMURAPPA, 2011)

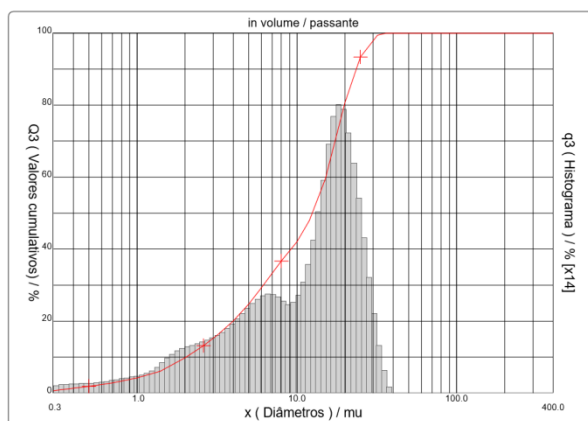
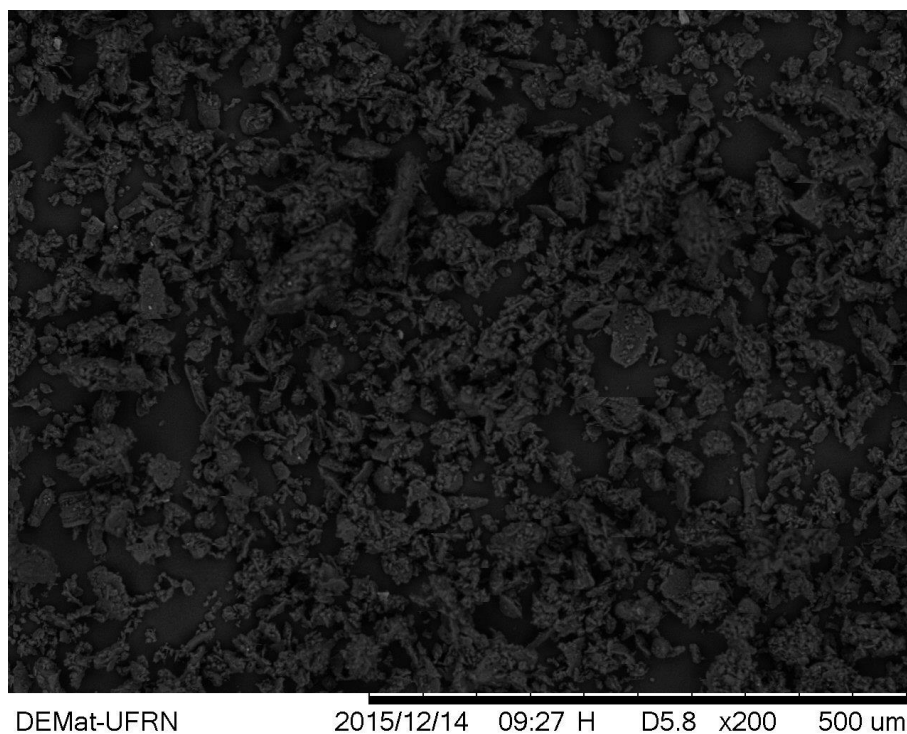


Figura 21: Gráfico da distribuição de tamanho de partícula.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 22 são apresentadas imagens do pó da casca de cupuaçu, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, sendo possível observar a morfologia e variação no tamanho das partículas do material vegetal, concordando com a análise granulométrica, em termos dimensionais, além de mostrar que o processo de moagem gerou a formação de partículas de geometria irregular. Esta geometria contribui para uma área de contato maior com o poliéster.



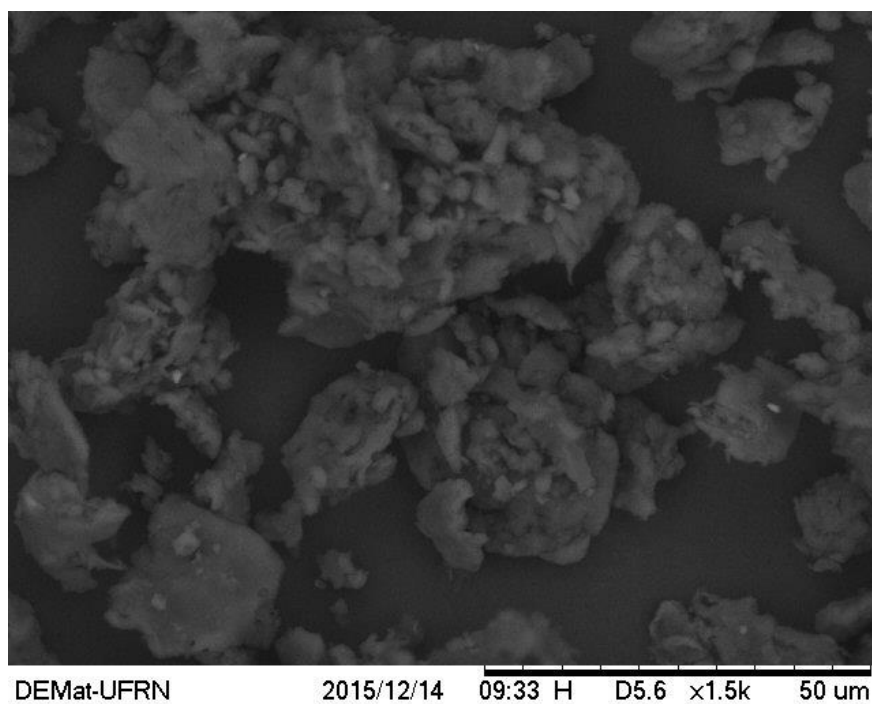
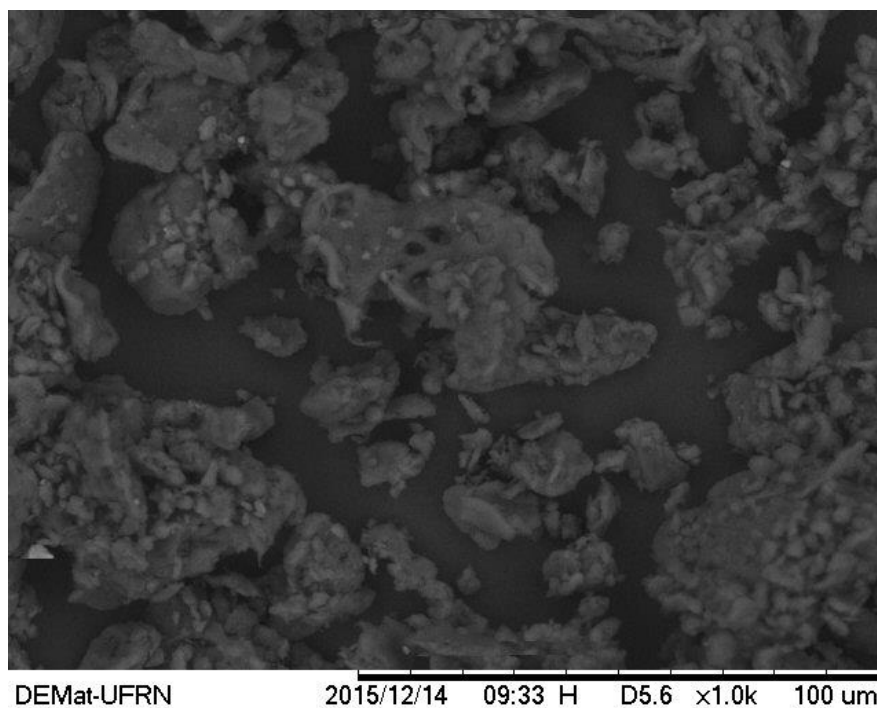


Figura 22:Imagens de MEV do pó da casca de cupuaçu com diferentes ampliações.

4.1.3. Análise Termogravimétrica

O gráfico da análise termogravimétrica (TGA) do material vegetal está apresentado na Figura 23. Três regiões principais de perda massa são

observadas, com valores de perda de 10,77%, 51,31% e 35,57%, em temperaturas de pico da primeira derivada de 57,87 °C, 300,46 °C e 476,43 °C, respectivamente. Essas perdas de massa estão relacionadas à perda de água no caso da primeira etapa e à degradação térmica dos componentes da biomassa, sendo a segunda etapa atribuída à degradação da hemicelulose e a terceira à degradação da celulose e da lignina (LISBOA, 2016; OUAJAI & SHANKS, 2005). A degradação do material com pico da primeira derivada em 300,46 °C tem início por volta de 175 °C.

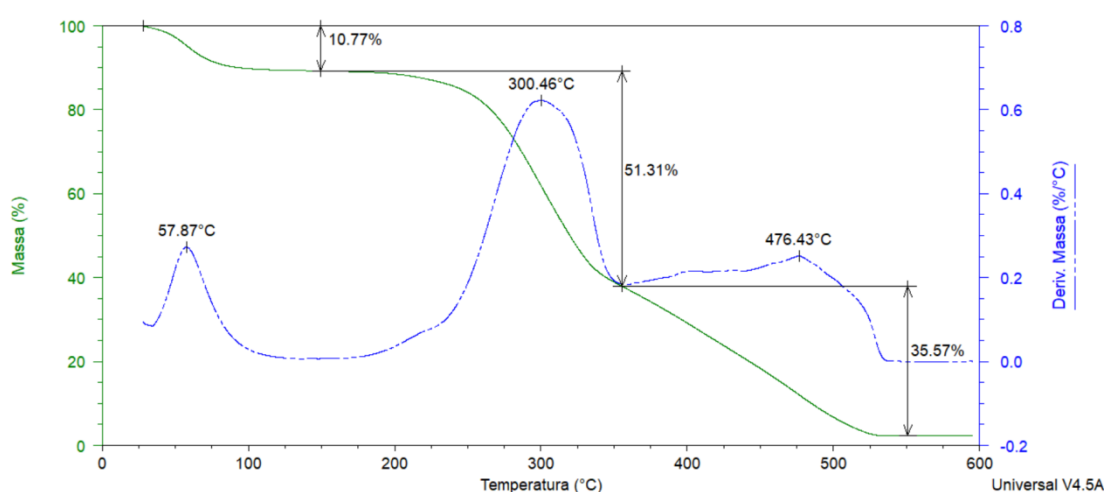


Figura 23: Análise Termogravimétrica do pó da casca do cupuaçu.

4.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva de DSC do material vegetal está apresentada na Figura 24. No gráfico, observa-se um pico endotérmico, em aproximadamente 65 °C, sendo atribuído à evaporação da umidade presente na amostra (MARTIN, MARTIN, MATTOSO, & SILVA, 2009). A zona apresentada entre, aproximadamente, 250 °C e 535 °C, formada por um conjunto de picos exotérmicos, corresponde a degradação dos componentes hidrofílicos (hemicelulose, celulose e lignina) (BARRETO, ROSA, FECHINE, & MAZZETTO, 2011; TOMCZAK, SATYANARAYANA, & SYDENSTRICKER, 2007). Estes resultados estão de acordo com aqueles de perda de massa apresentados na Figura 23.

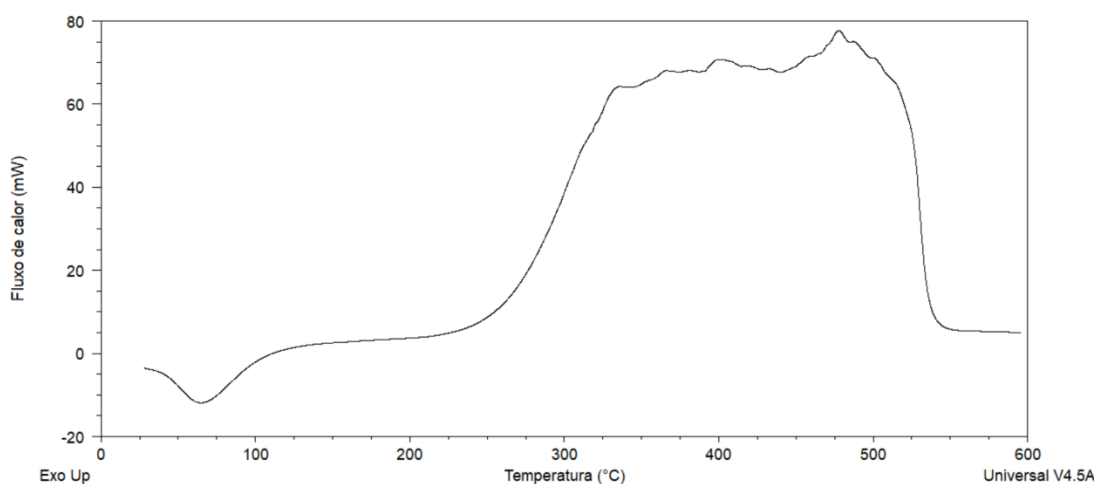


Figura 24: DSC do pó da casca do cupuaçu.

4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL VEGETAL

4.2.1. Coleta, Preparação dos Extratos e Fases Químicas

Após a coleta e moagem do pericarpo (casca) do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum), foram obtidos vários extratos desse que depois foram separados em quatro fases químicas pelo processo de partição. Na Tabela 10 são apresentados os rendimentos de cada fase. Essas fases foram inicialmente estudadas quanto à sua atividade antioxidante.

Tabela 10: Valores de rendimentos obtidos.

Material moído, Rendimento de: 3,3 Kg	Extrato, Rendimento de: 75 g (2,27%)	Fase Hex – Rend: 0,09 g (0,12%)
		Fase DCM – Rend: 6,511 g (8,68%)
		Fase AcOEt – Rend: 5,0457 g (6,73%)
		Fase Hidroalcoólica – Rend: 50,71 g (67,61%)

4.2.2. Atividade Antioxidante

Os resultados obtidos (Tabela 11) foram expressos em equivalência com o ácido ascórbico, permitindo correlacionar as respostas obtidas das fases provenientes da partição do extrato metanólico com a tabela de conversão (Tabela 12), pois quanto mais próximo de 1, maior é a capacidade antioxidante da amostra frente ao padrão e melhor será a possibilidade de se obter uma substância ativa (MARTINS, FACHIN-ESPINAR, *et al.*, 2014).

Tabela 11: Atividade antioxidante das fases dos extratos brutos do pericarpo do *Theobroma grandiflorum* Schum.

Fase	Atividade Antioxidante	
	Método usando DPPH·	Método usando Fe ²⁺
	Equivalência (mg extrato/mg ácido ascórbico)	Equivalência (mg extrato/mg ácido ascórbico)
Hex	43,657 ± 41,53	28,40 ± 18,62
DCM	11,364 ± 1,0	4,98 ± 0,41
AcOEt	10,068 ± 4,09	-3,18 ± 10,82
H ₂ O	18,855 ± 12,48	8,44 ± 0,86

Tabela 12: Escala de conversão da análise da atividade antioxidante.

Análise da atividade antioxidante (mg de extrato/ mg de ácido ascórbico)	Escala de comparação
Menor que 1,0	Muito ativo
Entre 1,1 e 2,0	Ativo
Entre 2,1 e 3,0	Atividade moderada
Maior que 3,1	Inativo

Portanto, percebe-se que nenhuma das fases apresentou atividade antioxidante com DPPH, visto que os valores de equivalência foram maiores que 3,1. Um trabalho anterior publicado na literatura descreveu que a presença de açúcar pode inibir as reações do DPPH com as substâncias antioxidantes

(PAYET, SING, & SMADJA, 2006). Já, quando reagido com Fe^{3+} /Fenantrolina, a fase AcOEt apresentou atividade antioxidante, o que pode significar a presença de substâncias fenólicas (JEFFREYS, 2016).

4.2.3. Análise Cromatográfica e Fracionamento dos Extratos

Foram escolhidos para o fracionamento as fases DCM e AcOEt que apresentaram comportamentos similares no estudo de cinética de cura pelo método isotérmico e apresentarem maior atividade antioxidante (valores mais próximos de 1,0). As fases hexano e hidrometanólica foram preteridas neste estudo, a primeira pelo baixo rendimento e a segunda por ter propensão ao desenvolvimento de fungo e apresentarem menores valores de atividade antioxidante.

4.4.3.1. Análise por Cromatografia em Camada Delgada Comparativa (CCDC) das Fases da Partição

Portanto as fases AcOEt (Figura 25) e DCM (Figura 26) da partição foram analisadas utilizando a metodologia de CCDC, com diferentes sistemas de eluição e reveladores químicos para identificar as possíveis classes químicas presentes em seus extratos. Dentre os sistemas utilizados, a fase DCM foi DCM 100% e a fase AcOEt foi eluída em Acetona/MeOH 1:1.

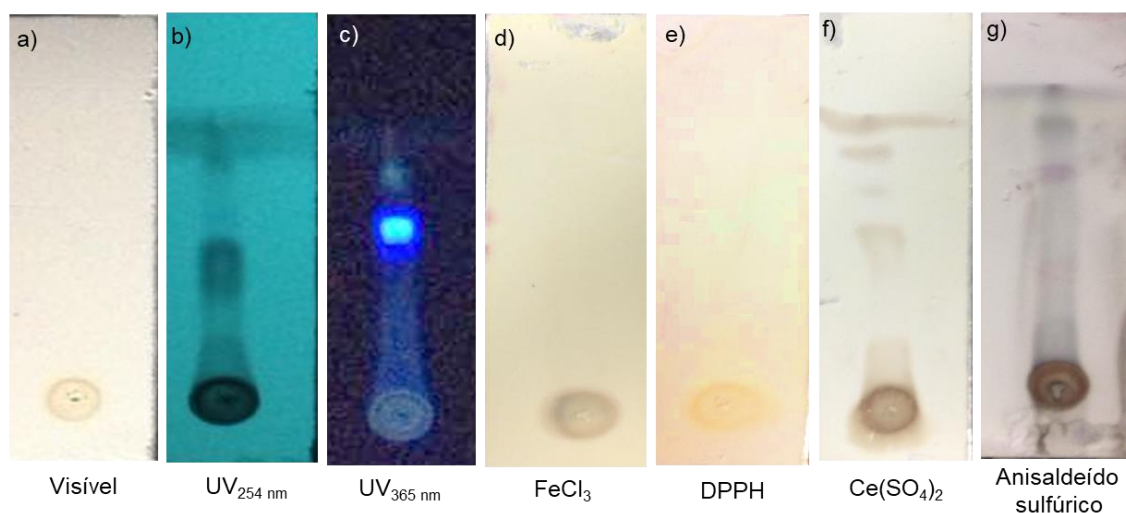


Figura 25: Análise em CCDC da fase AcOEt revelado com: (a) Luz visível; (b) Luz UV com comprimento de onda de 254 nm; c) Luz UV com comprimento de onda de 365 nm; (d) Cloreto Férrico; (e) DPPH; (f) Sulfato de cério (IV); (g) Anisaldeído sulfúrico.

A fase AcOEt apresentou-se como um sólido avermelhado e pastoso. Em sua análise por CCDC (Figura 25) foram observados rastros e grande quantidade de material retido no ponto de origem da aplicação. Quando revelada com FeCl_3 [Figura 25(d)], mostrou a presença de substâncias aromáticas e quando irradiados com as luzes luz UV 254 nm e 365 nm apresentou manchas de fluorescência, indicando um forte indício da presença de flavonoides. Quando revelada com anisaldeído, apresentou manchas com cor avermelhada no ponto de origem da aplicação, característico de taninos (RODRIGUES, 2007). Substâncias flavonoídicas são conhecidas por seu potencial antioxidante como doadores de hidrogênio (MERKEN e BEECHER, 2000), fato também evidenciado nas análises do presente trabalho pelo resultado positivo (manchas brancas e amarelo claro) com o revelador DPPH [Figura 25(e)].

A fase DCM, um sólido quebradiço esverdeado, foi analisada por CCDC e revelada com diferentes reveladores para determinar as possíveis classes químicas presentes (Figura 26). Pode-se observar que esta fase apresentou fluorescência quando irradiada por luz UV 365 nm, caracterizando a possível presença de substâncias aromáticas [Figura 26(b)], sem, no entanto, apresentar manchas escuras no FeCl_3 [Figura 26(d)], impossibilitando a confirmação de fenóis ou outra classe de substância que possua anel

aromático nesta fase. Observaram-se também manchas roxas (que ficaram marrons) quando reveladas com sulfato cérico [Figura 26(e)] e roxa quando reveladas com anisaldeído sulfúrico, confirmando a presença de terpenos.

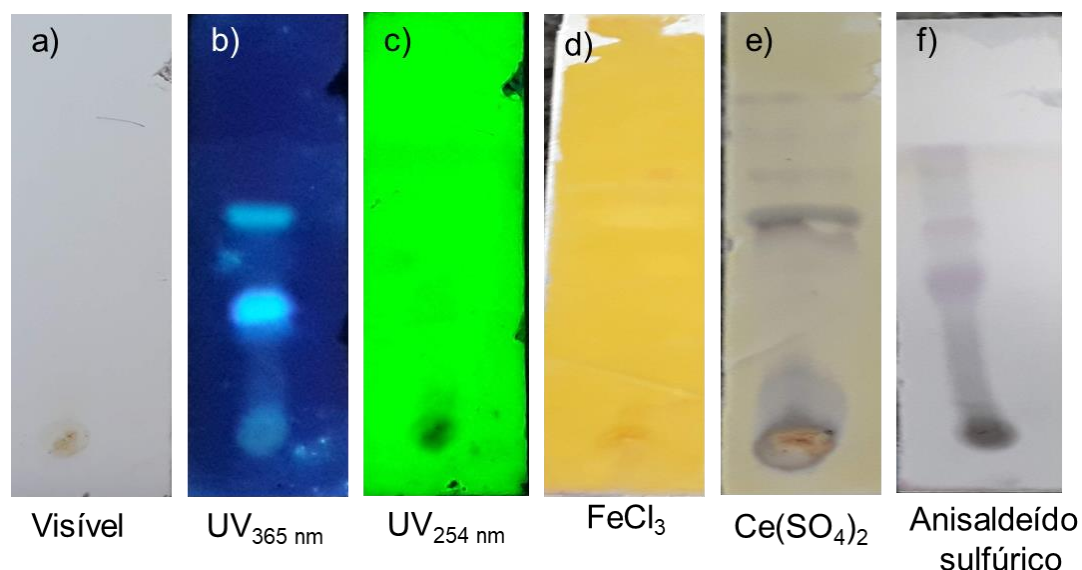


Figura 26: Análise em CCDC da fase DCM revelado com: (a) Luz visível; (b) Luz UV com comprimento de onda de 365 nm; (c) Luz UV com comprimento de onda de 254 nm; (d) Cloreto Férrico; (e) Sulfato de cério (IV); (f) Anisaldeído sulfúrico.

Na Figura 27 é apresentada a imagem da cromatoplaça das frações 1 a 10 – eluída em DCM/MeOH 9:1, exposta à luz UV 365 nm, da coluna de fracionamento tg2. Na imagem, destaca-se as frações 6 e 7, que foram reunidas e submetidas à cromatografia em camada delgada preparativa (CCDP). No entanto, devido à baixa quantidade de massa obtida não foi possível caracterizar a substância.

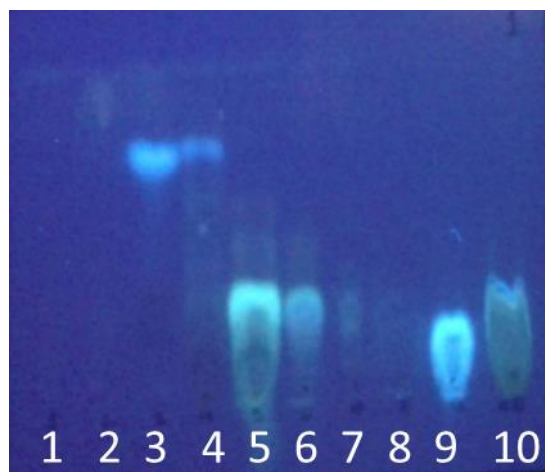


Figura 27: Análise em CCDC das frações 1 a 10 da tg2 exposta a luz UV 365 nm.

Desta forma, pelo baixo rendimento e alta complexidade química das misturas das frações desta coluna não foi possível continuar o fracionamento e optou-se por dar início ao fracionamento da fase AcOEt.

4.2.3.2. Isolamento da cafeína da fase AcOEt

A fração tg8.11.4, um sólido em pó branco, apresentou elevado grau de pureza quando analisada por CCDC Figura 28. Uma alíquota desta fração foi filtrada em membrana PTFE (0,45 μm) e injetada em HPLC (modo analítico) com método isocrático (MeOH 45%).



Figura 28: Análise em CCDC da fração tg8.11.4 exposta a luz UV 254 nm.

A análise da corrida cromatográfica com comprimentos de onda de 270 nm (Figura 29) revelou 2 picos com intensidades relevantes, um com $t_r = 5,83$ min e outro a $t_r = 14,37$ min. Com auxílio de detector DAD realizando varredura de faixa espectral de 200-800 nm, obtiveram-se os espectros na região do UV para os picos eluídos (Figura 29). O pico em $t_r = 5,83$ min mais intenso, apresentou UV com máximos de absorção característicos de xantinas, com máximos de absorção em 204 e 271. O segundo pico, em $t_r = 14,37$ min apresentou UV com máximos de absorção característicos de flavonoides.

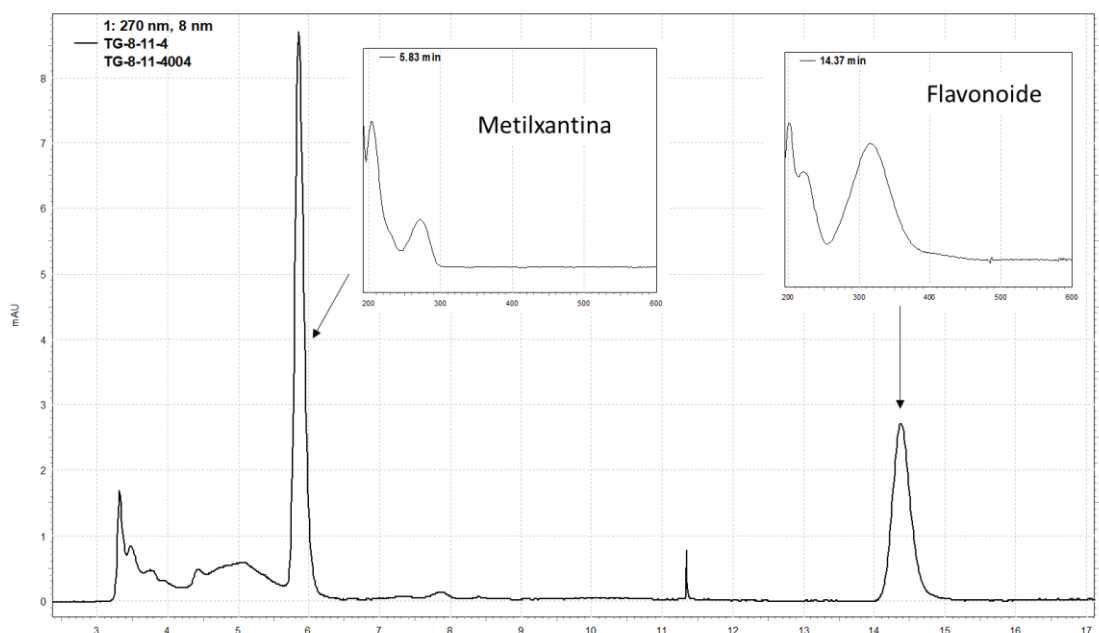


Figura 29: Separação cromatográfica por HPLC-PAD da fração tg8.11.4. Coluna Phenomenex® Luna RP18 (250 x 4,6 mm i. d.; 5 µm), fluxo de 1,0 mL/min, λ :270 nm.

O espectro ESI-LC/MS (Figura 30 A) no modo negativo de ionização $[M-H]^+$, revelou os íons moleculares de m/z 193,0900 u e 138,0195 u. A fragmentação do pico m/z 193 através da técnica ESI-MS/MS revelou o íon-fragmento de m/z 138 u como pode ser verificado pelo espectro de MS/MS (Figura 30 B). De acordo com a literatura este pico pode ser atribuído à cafeína ($[M]^+ = 194$ u) e ao seu fragmento mais estável (138 u), após a perda do fragmento C_2H_3ON (Figura 31). Na Figura 30 A e B, indica-se para cada principal fragmento observado no espectro de massas a provável parte da molécula responsável pelo sinal. Assim na Figura 30 C vemos o pico do íon molecular e pico base foram identificados como um sinal intenso (característico para o grupo amina) com valor m/z de 193 u $[M-H]^+$.

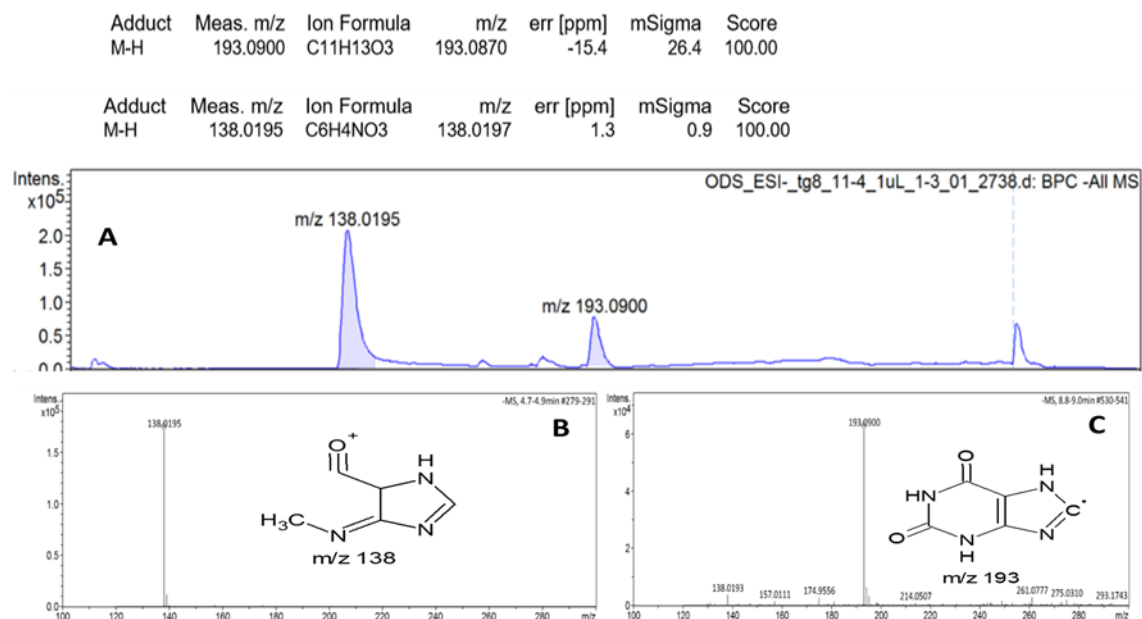


Figura 30: Espectroscopia de massas (MS) da fração tg8.11.4. A - Espectro ESI-LC/MS da fração tg8.11.4; B - Íon-fragmento de m/z 138; C - íon-fragmento de m/z 193.

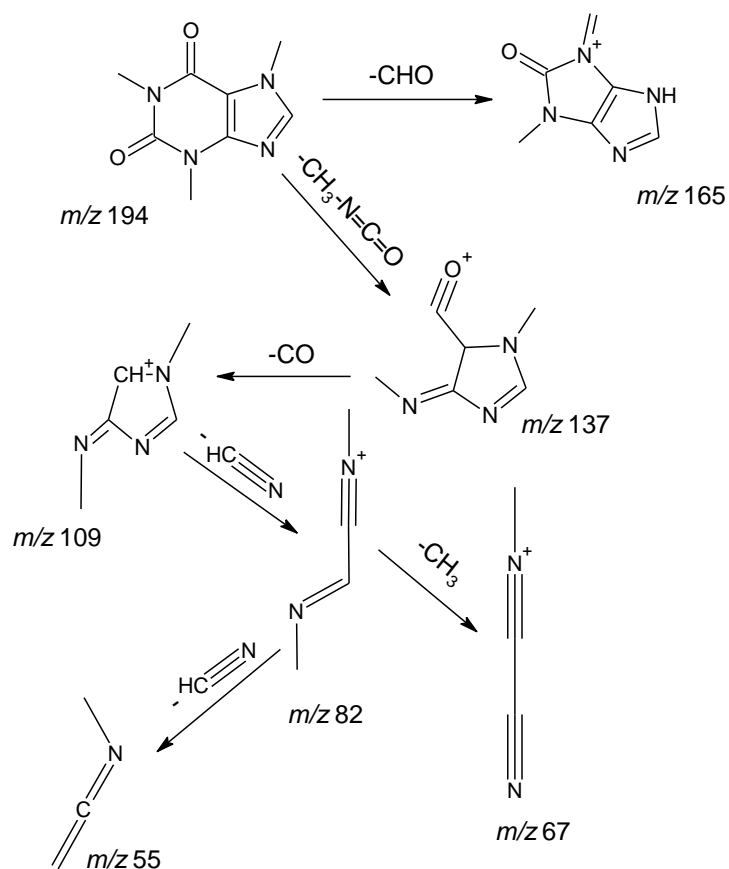


Figura 31: Esquema das etapas de fragmentação da cafeína.

A confirmação da presença da cafeína no extrato do epicarpo de cupuaçu foi feita também pela comparação do tempo de retenção com o padrão comercial em HPLC (Figura 32). Desta forma, temos a confirmação pela utilização de duas técnicas independentes, MS e HPLC. O segundo pico intenso que apareceu no cromatograma, em $t_r = 14,37$ min, apresentou espectro na região do UV compatível com o de flavonoides, com máximos de absorção em 201, 221 e 315 nm, no entanto, devido a sua baixa abundância, não foi possível identificá-lo.

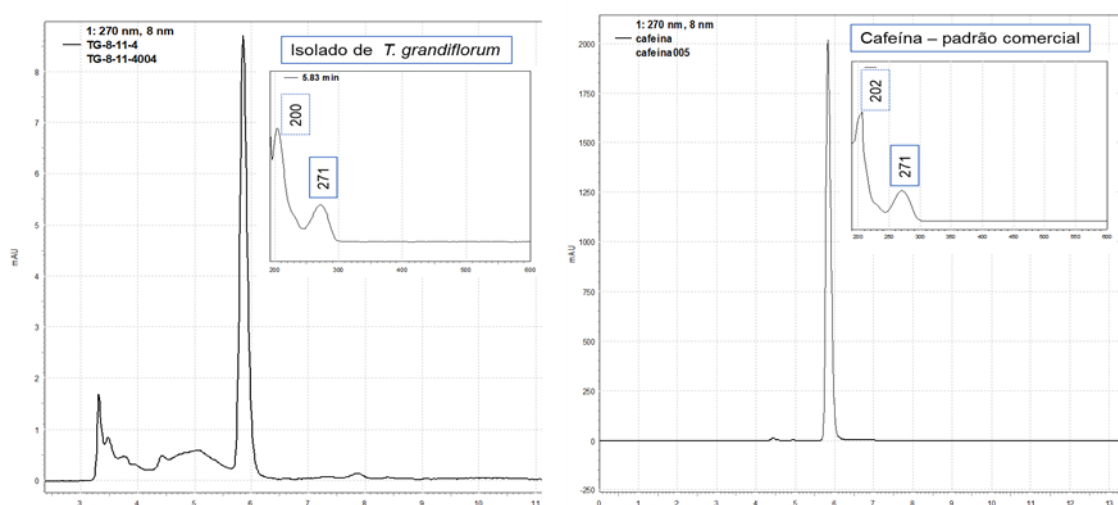


Figura 32: Análise cromatográfica por HPLC-DAD do padrão comercial da cafeína em coluna Phenomex® LUNA RP18 (250 x 4,6 mm i.d.; 5 μ m), fluxo de 1,0 mL/min, λ : 270 nm.

Diante da elucidação estrutural da substância química, está representada na Figura 33 a possível reação química entre a resina poliéster insaturada e a molécula da cafeína.

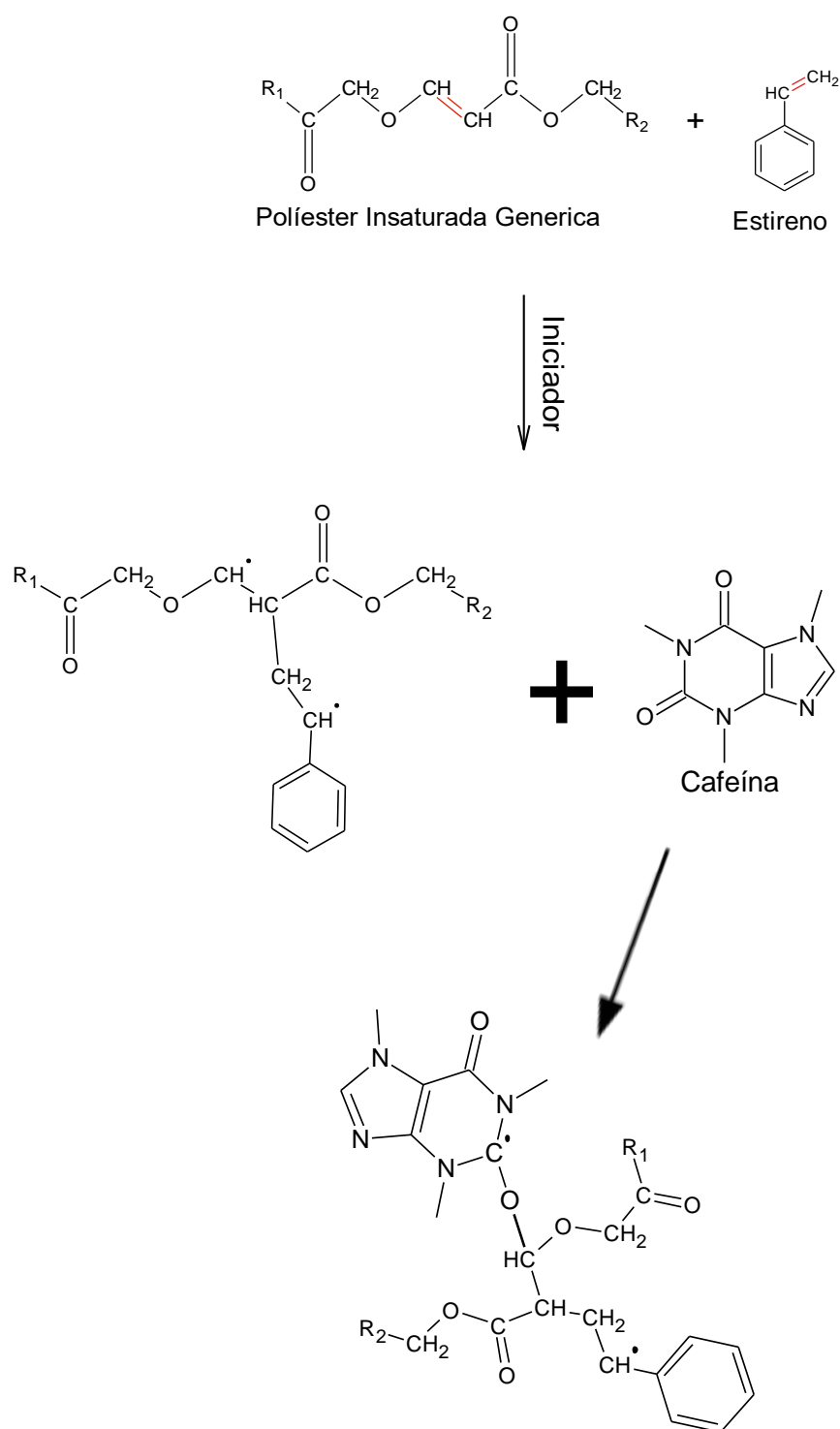


Figura 33: Propostas de reações químicas entre a resina poliéster insaturada e a substância química elucidada do pericarpo do cupuaçu.

A cafeína possui ramificação de um oxigênio, e sua carga se desequilibra pela aproximação dos átomos de nitrogênio, o que facilita sua ligação com o ponto “vivo” da estrutura do polímero. O novo radical formado

sofre impedimento estérico, o que dificulta novas ligações e consequentemente atrasa a reticulação do polímero.

4.3. CINÉTICA DE CURA DO POLIÉSTER COM ADIÇÃO DO MATERIAL VEGETAL

4.3.1. Método com Variação da Temperatura

Nas Figura 34 à Figura 37 são apresentadas as curvas de DSC obtidas para a cura da resina poliéster modificada com diferentes percentuais de material vegetal (0%; 0,5%; 1% e 2%) e diferentes taxas de aquecimento: 3 °C, 5 °C, 8 °C e 10 °C, respectivamente.

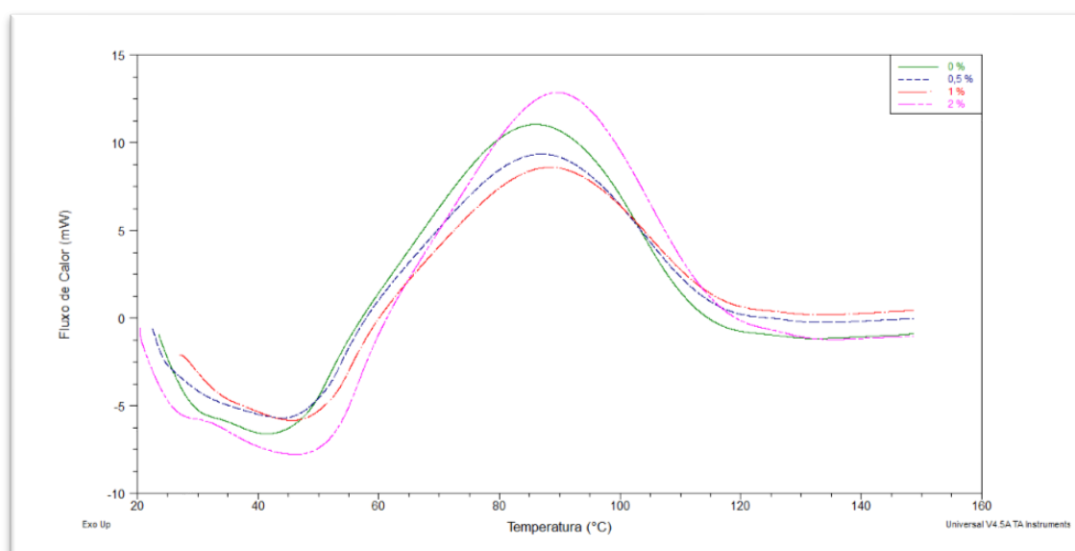


Figura 34: Curvas de fluxo de calor *versus* temperatura do método dinâmico utilizando taxa de aquecimento de 3 °C/min do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.

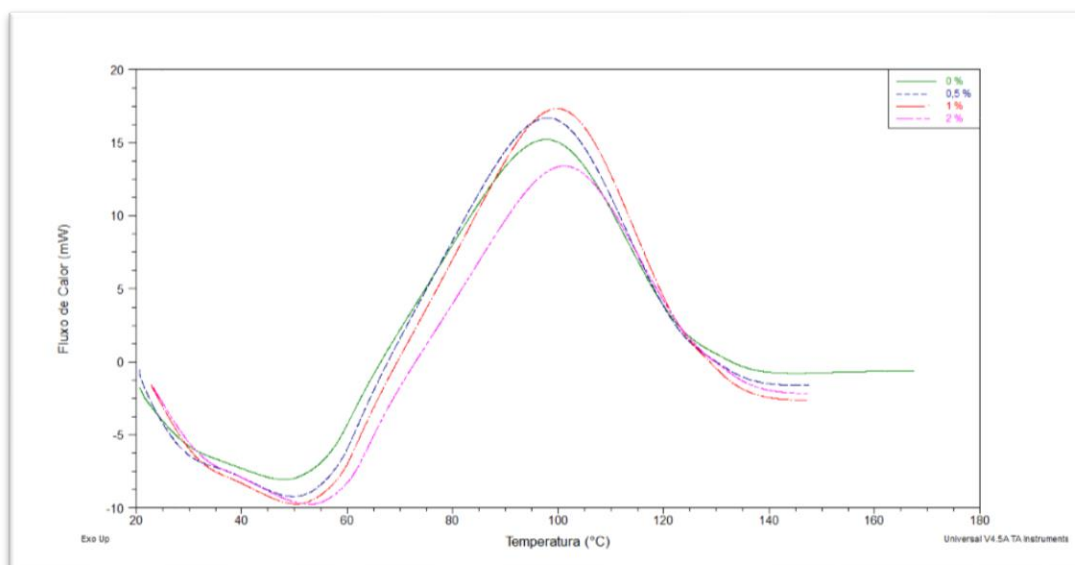


Figura 35: Curvas de fluxo de calor *versus* temperatura do método dinâmico utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.

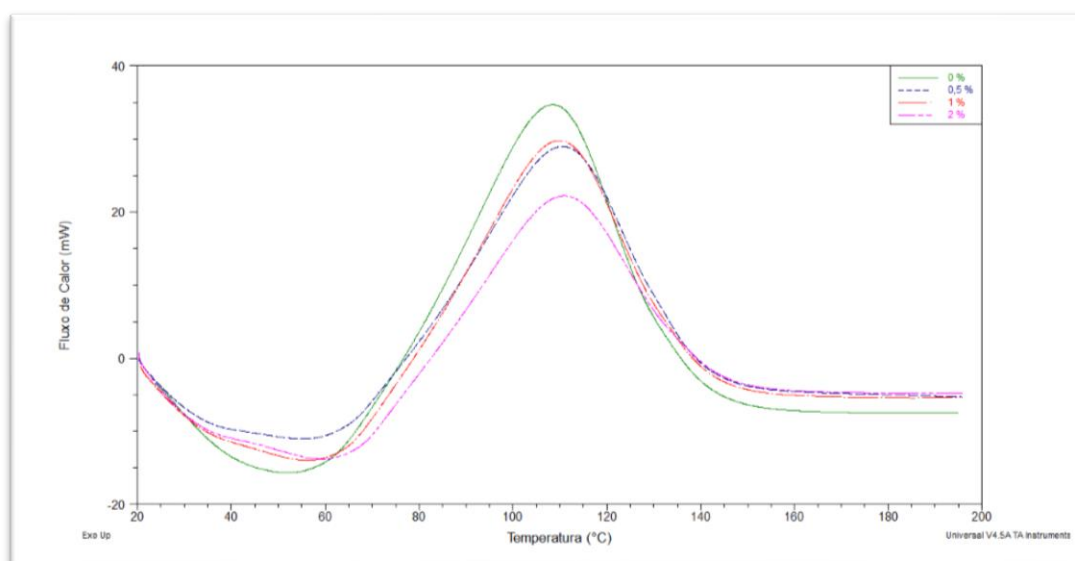


Figura 36: Curvas de fluxo de calor *versus* temperatura do método dinâmico utilizando taxa de aquecimento de 8 °C/min do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.

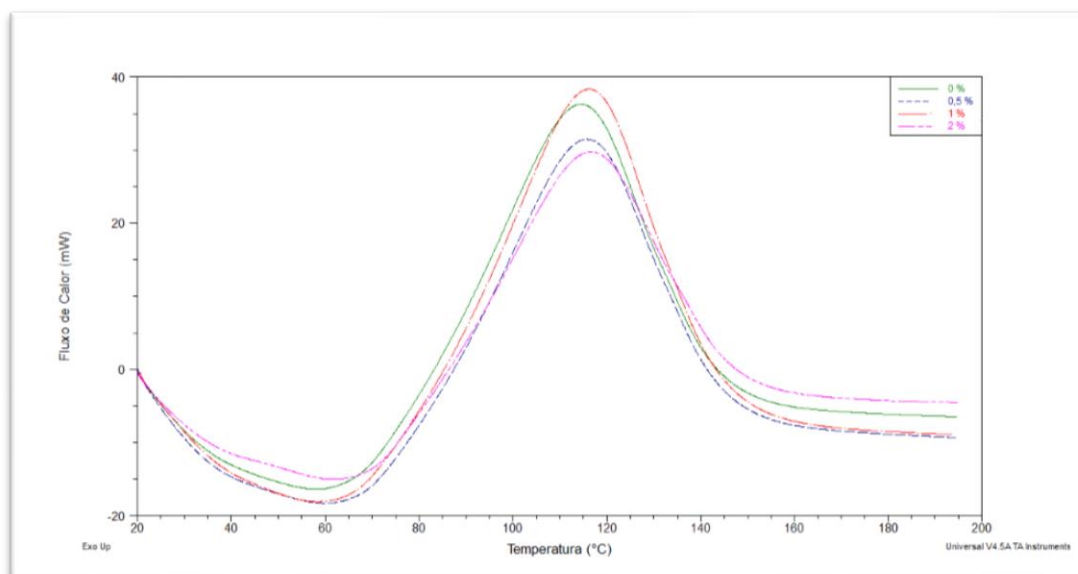


Figura 37: Curvas de fluxo de calor *versus* temperatura do método dinâmico utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.

Percebem-se pelo gráfico uma sutil mudança na temperatura inicial de cura entre as composições da mesma taxa de aquecimento (Figura 38). Isso ocorre pelo fato que o início da copolimerização, o qual necessita de um número de radicais livres formados mínimos para produzir uma taxa de geração de calor suficiente para promover a mistura reacional. Consequentemente, o acúmulo de calor aumenta a taxa de reação e a massa molar do polímero sobe constantemente. À medida que a cura prossegue, a viscosidade do sistema aumenta como resultado do aumento da massa molar. Então, a reação é controlada por difusão e extinguida quando o material vitrifica. Esse rendimento pode ser aumentado a medida em que se eleva a temperatura do processo (ATTA, ELSAEED, FARAG, & EL-SAEED, 2007).

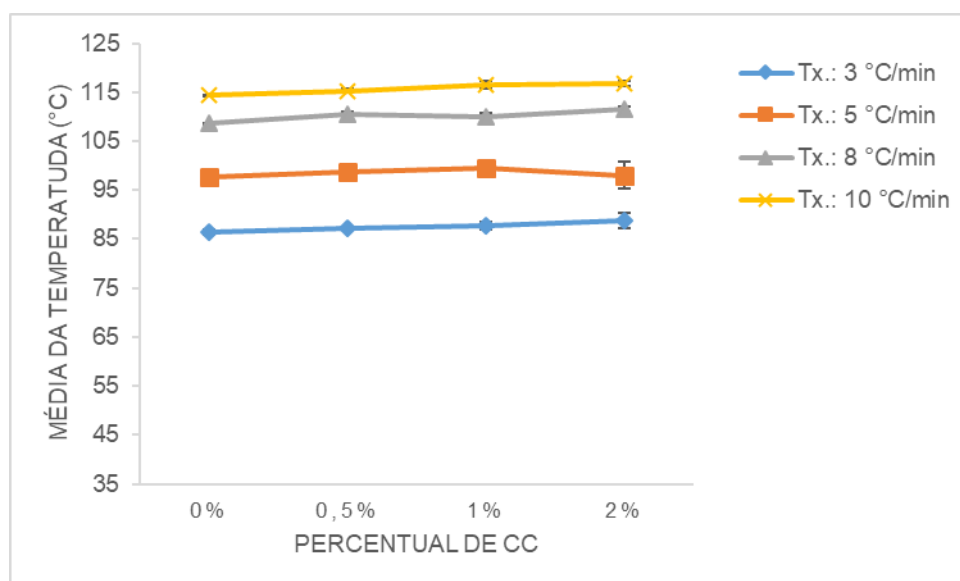


Figura 38: Média da temperatura inicial da polimerização em diferentes taxas de aquecimento do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal.

a) Grau de Conversão

Os gráficos de grau de Conversão das amostras de poliéster e poliéster com o material vegetal foram gerados a partir dos dados de DSC nas 4 taxas de aquecimento, seguindo as orientações da norma ISO 11357-5, 2014 (Figura 39, Figura 40, Figura 41 e Figura 42). Como observado, após um período de indução, o grau de conversão aumenta rapidamente, seguindo por uma desaceleração progressiva até que a cura atinja um platô máximo de grau de conversão. Como esperado, nas menores taxas de aquecimento as amostras demoraram mais tempo para finalizar o processo de cura, como também, permitiram que as reações ocorressem de forma gradativa, possibilitando a detecção de mudanças entre as formulações (Figura 39). Isto deve estar relacionado ao processo de difusão dos monômeros, que migraram de forma mais lenta para a formação da reticulação (VARGAS, SACHSENHEIMER, & GUTHAUSEN, 2012; JANKOVIC, 2010)

Outro fato observado são as curvas das amostras com 2% em massa de material vegetal que apresentaram um atraso ao longo do processo de cura, se destacando em relação às outras e mostrando que o material vegetal afetou a cinética de cura da resina poliéster insaturada, ou seja, retardando as reações.

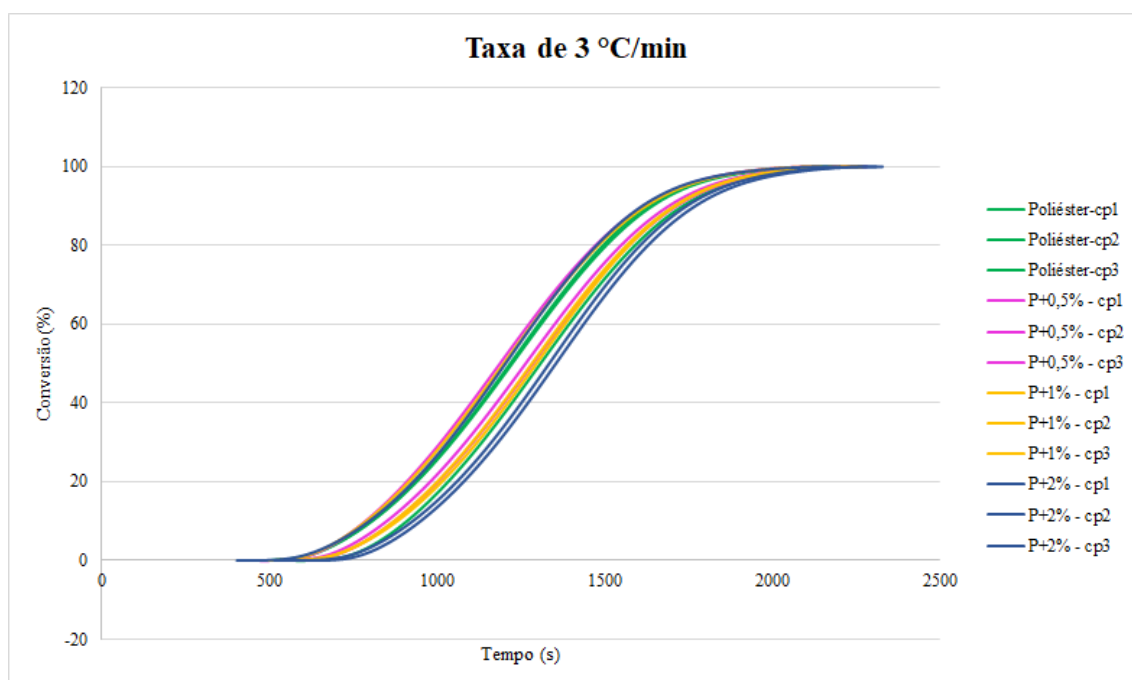


Figura 39: Grau de Conversão em função do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição de material vegetal, para taxa de aquecimento de 3 °C/min.

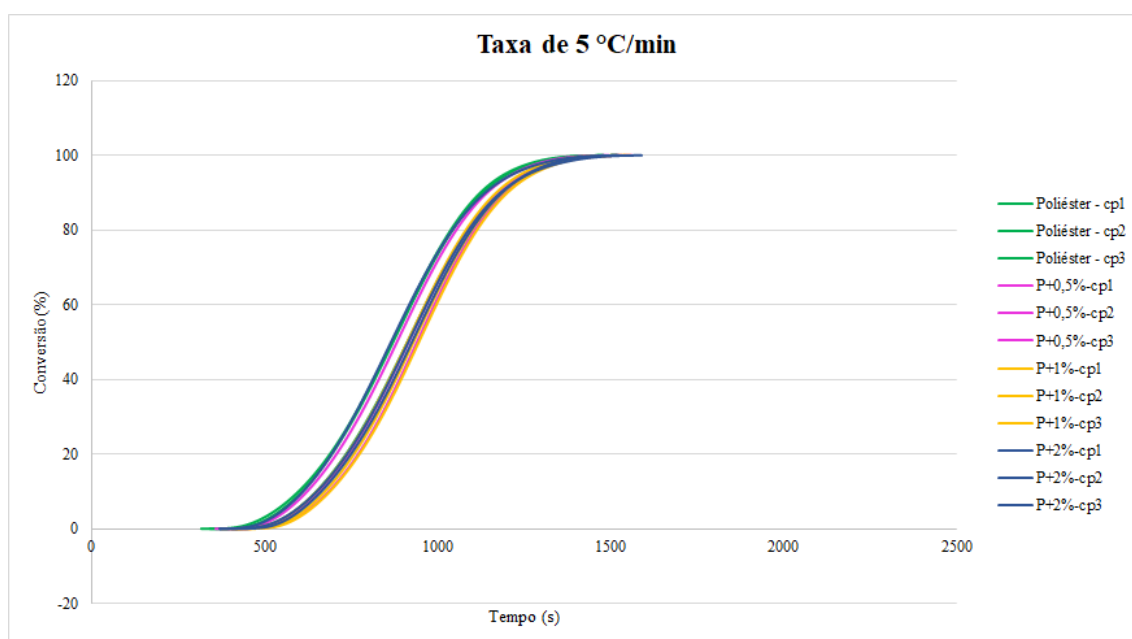


Figura 40: Grau de Conversão em função do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal, para taxa de aquecimento de 5 °C/min.

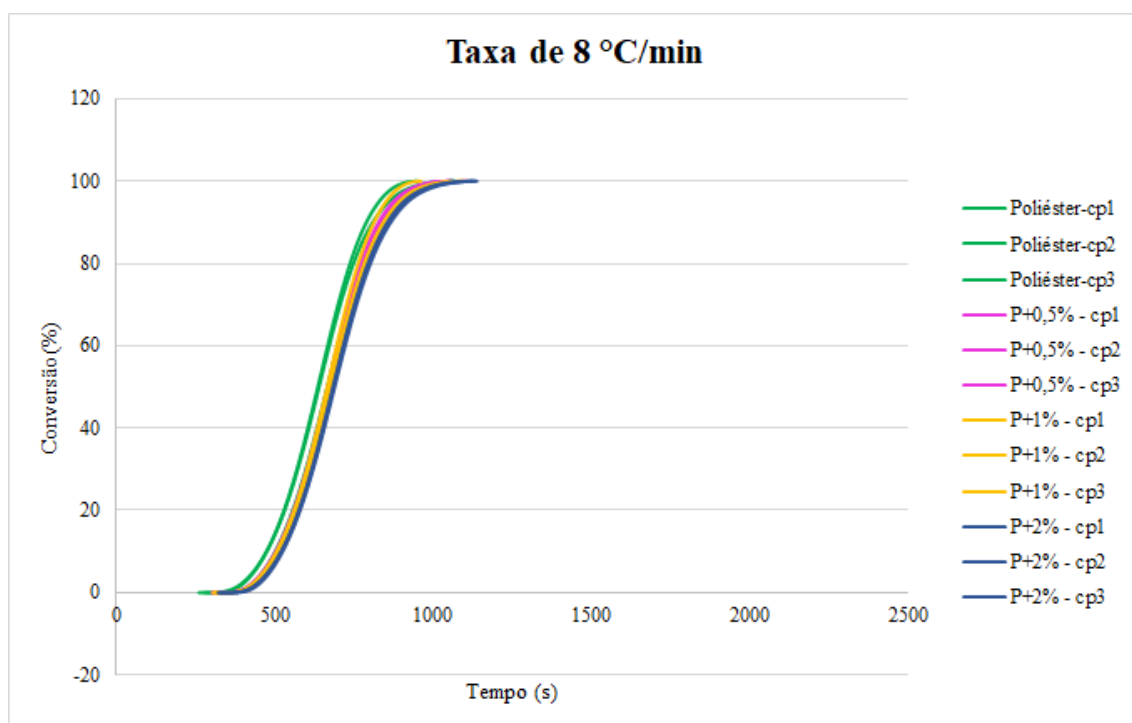


Figura 41: Grau de Conversão em função do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal, para taxa de aquecimento de 8 °C/min.

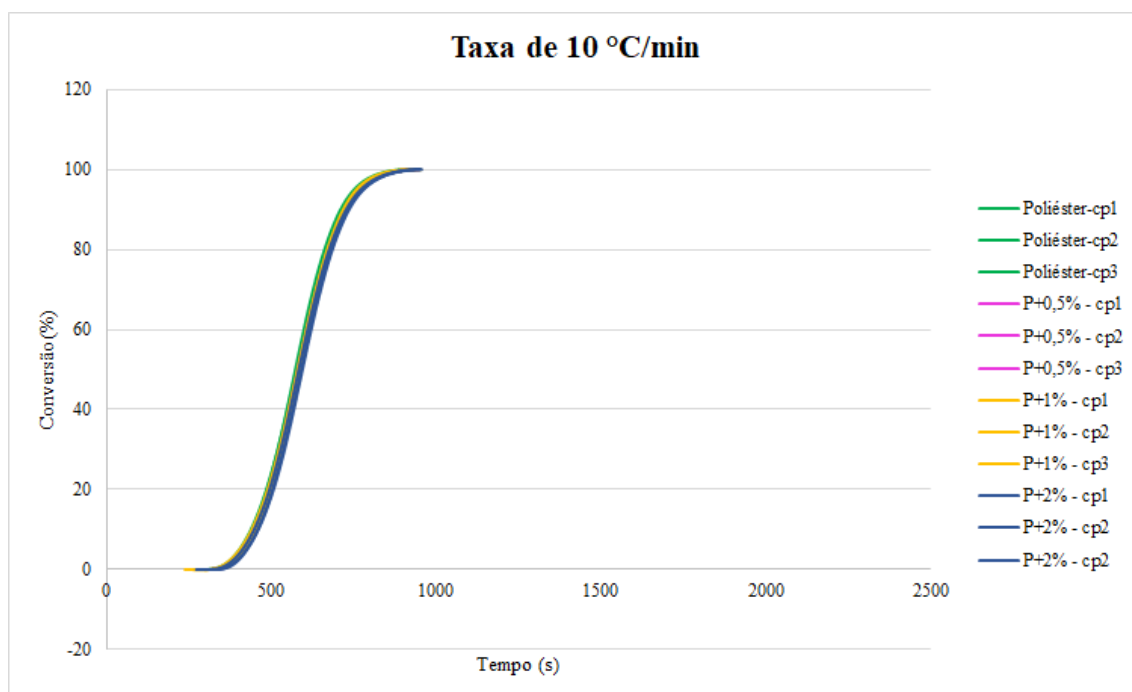


Figura 42: Grau de Conversão em função do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal, para taxa de aquecimento de 10 °C/min.

b) Energia de Ativação

O gráfico de energia de ativação *versus* grau de conversão (Figura 43) das amostras de poliéster e de poliéster com adição do material vegetal foi gerado a partir de orientações da norma ASTM E698 – 16. A energia de ativação foi calculada para o grau de conversão de 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90%, para cada amostra, e a média dos valores foi determinada em cada ponto.

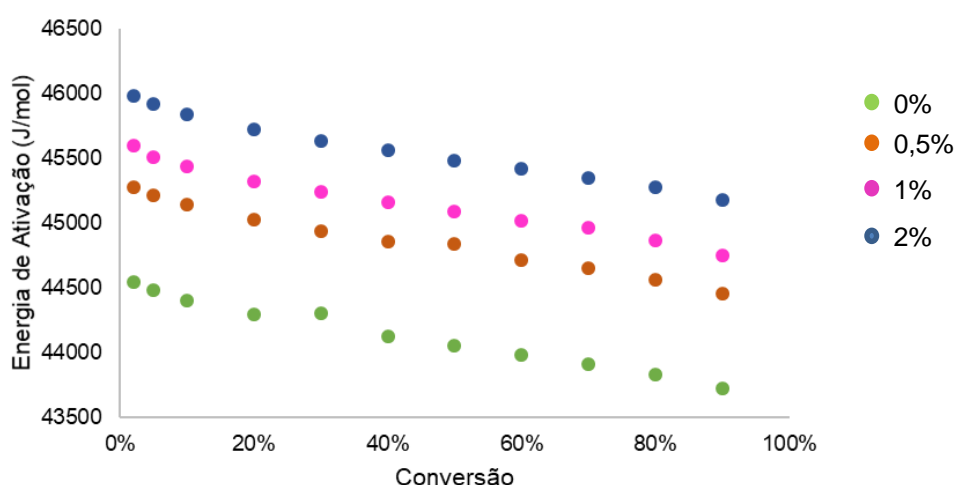


Figura 43: Energia de ativação *versus* grau de conversão do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.

A análise dos resultados indica uma tendência de redução dos valores de energia de ativação com o aumento da conversão para todas as formulações. Esse comportamento foi descrito anteriormente com sendo típico de um processo autocatalítico (MAZALI & FELISBERTI, 2009).

A introdução da carga vegetal produziu elevação dos valores de energia de ativação quando comparada com o polímero puro. Trabalhos anteriores publicados na literatura relataram essas alterações em valores de energia de ativação com o uso de aditivos (HARSCH, KARGER-KOCSIS, & HOLST, 2007; MAZALI & FELISBERTI, 2009; SEYHAN, VEGA, TANOGLU, & SCHULTE, 2009). Em outro trabalho, a energia de ativação de um poliéster insaturado comercial foi reduzida significativamente (de 83 para 37,5 kJ / mol) com a adição de 50% em massa de CaCO_3 (LUCAS, BORRAJO, & WILLIAMS, 1993).

Outro estudo envolvendo a adição de 25% em massa de fibra de sisal a resina poliéster insaturada, a energia de ativação quase que dobrou de valor (SOARES, PISTOR, VIEIRA, FIORIO, & ZATTERA, 2009).

Na Figura 43, observa-se que a composição de poliéster com 2% em massa de material vegetal atingiu os maiores valores de energia de ativação, ou seja, nessas amostras, para que ocorressem as reações entre o poliéster e o estireno foi necessário fornecer mais energia do que nas outras composições, portanto atrasando o tempo do processo de cura total. Estas observações corroboram os dados mencionados de grau de cura. Provavelmente, em concentrações mais elevadas, as substâncias químicas liberadas pelo material vegetal, se comportam como retardantes, dificultando a migração dos radicais livres por impedimento estérico como proposto no mecanismo de reação da resina poliéster com a molécula da cafeína.

4.3.1. Método Isotérmico

O estudo de cinética de cura pelo método isotérmico seguiu recomendações da norma ASTM E2070-13. Por esse método não foi possível calcular o grau de conversão e energia de ativação pelo fato do tempo e a temperatura de ensaio não permitirem a cura total da resina.

a) Método isotérmico com o material vegetal em pó

Na Figura 44 são apresentadas as curvas do fluxo de calor *versus* o logaritmo do tempo para o poliéster puro e poliéster com adição do material vegetal. Pode ser observado que a composição com 2% em massa de material vegetal necessitou de mais energia que as demais ao longo do processo de cura, como já observado pelo estudo de cinética de cura pelo método com variação da temperatura. Esta observação reforça a tese de que em certas proporções o material vegetal, oriundo do pericarpo (casca) do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) provoca alterações no processo de conversão.

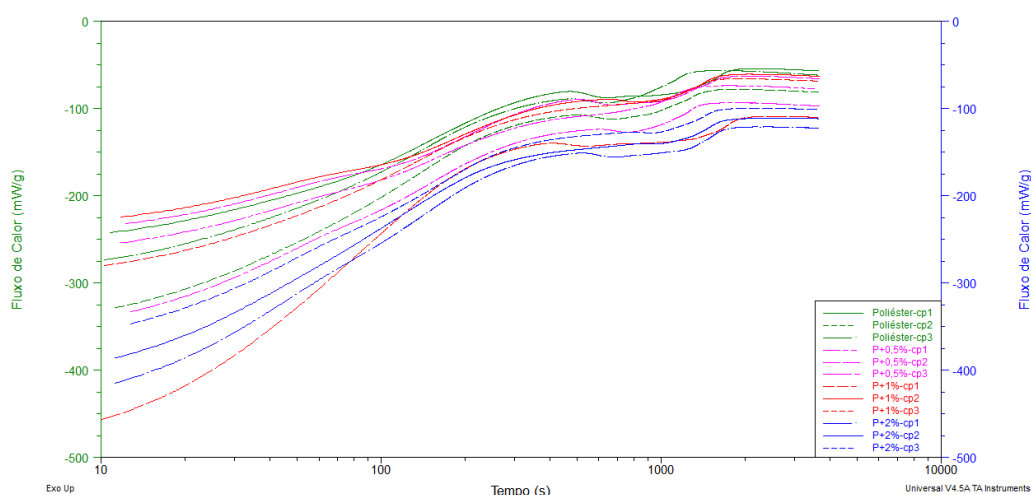


Figura 44: Fluxo de calor versus log do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.

b) Método isotérmico com o extrato bruto

Na Figura 45 são apresentadas as curvas do fluxo de calor versus o log do tempo para o poliéster puro e para o poliéster com adição do extrato bruto. Também, é observado que as amostras com extrato bruto possuem as substâncias químicas ativas responsáveis pela mudança na cinética de cura da resina poliéster insaturada. Nas amostras cp1 e cp2 com extrato bruto observam-se descontinuidades nas medições de tempo inicial geradas pela falta do equilíbrio térmico do próprio equipamento no momento da realização do ensaio.

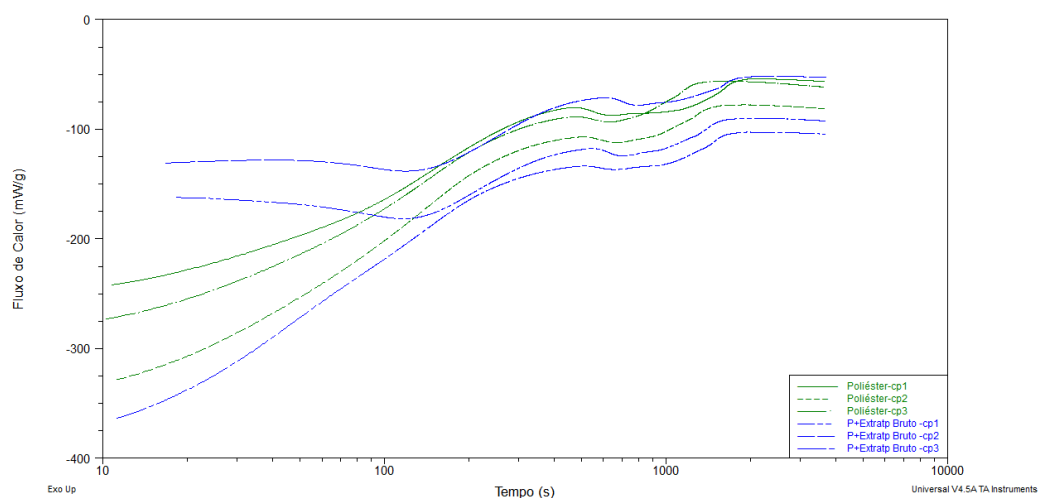


Figura 45: Fluxo de calor versus log do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição do extrato bruto.

c) Método isotérmico com as fases da partição

Na Figura 46 são apresentadas as curvas do fluxo de calor versus o log do tempo para o poliéster puro e para o poliéster com adição das fases separadas pelo processo de partição. Também neste caso, observa-se que as amostras com as fases da partição possuem substâncias químicas presentes na sua composição, tais como terpenos e polifenóis que altera a cinética de cura da resina poliéster insaturada.

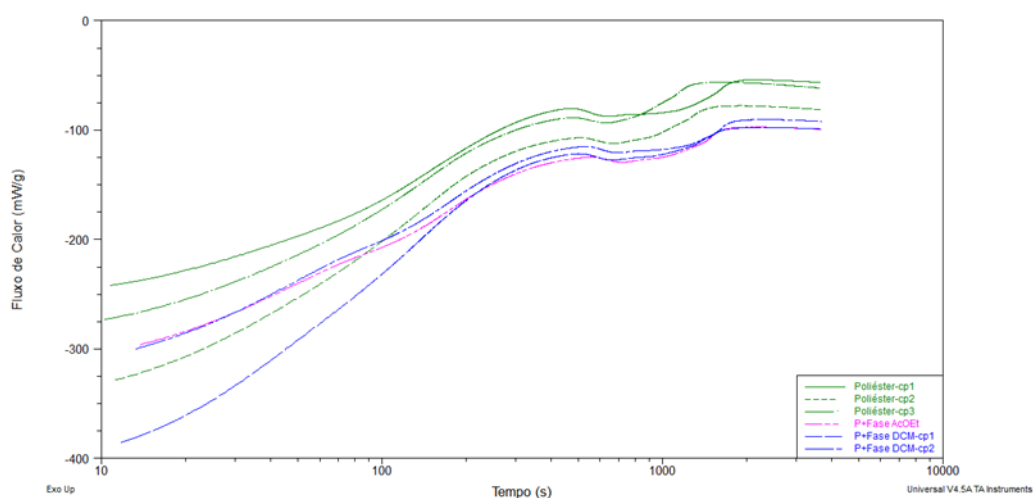


Figura 46: Fluxo de calor versus log do tempo do poliéster puro e do poliéster com adição das substâncias do processo de partição.

4.4. PROPRIEDADES FÍSICAS DO POLIÉSTER COM ADIÇÃO DO MATERIAL VEGETAL

Nesta etapa são apresentados os resultados dos ensaios em corpos-de-prova de Poliéster com adição do material vegetal em proporções de 0,5%; 1%; e 2%, e comparados com aqueles de corpos-de-prova de poliéster puro.

4.4.1. Análise Termogravimétrica

Na Figura 47 são apresentadas as curvas representativas das análises termogravimétricas do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal. Essas curvas foram selecionadas como representativas da média do percentual de perda de massa na primeira região de degradação.

Duas etapas principais de perda de massa podem ser observadas na Figura 47. Não se observou variação significativa do processo de degradação térmica do poliéster com a adição de material vegetal, nas proporções de 0,5%, 1% e 2%. Na primeira etapa de perda de massa, ocorreu uma perda de massa de 90,9% de massa, com pico de derivada em 374,1 °C, associada, a degradação das moléculas de poliéster. Para as amostras com adição de material vegetal a variação foi inferior a 1% em relação ao polímero puro.

Na segunda etapa de degradação, o poliéster puro teve perda de massa de 8,0%, com pico de derivada da curva de degradação em 533,4 °C e as amostras com 0,5%, 1% e 2% apresentaram também comportamento similar, sem alteração significativa em relação ao polímero puro. Esta etapa de degradação é associada a moléculas de estireno e aos componentes do material vegetal com maiores estabilidades térmicas – como celulose e lignina (RAMIS e SALLA, 1995; HANEMANN, SCHUMACHER e HAUBELT, 2010; TIBILETTI, FERRY, *et al.*, 2012).

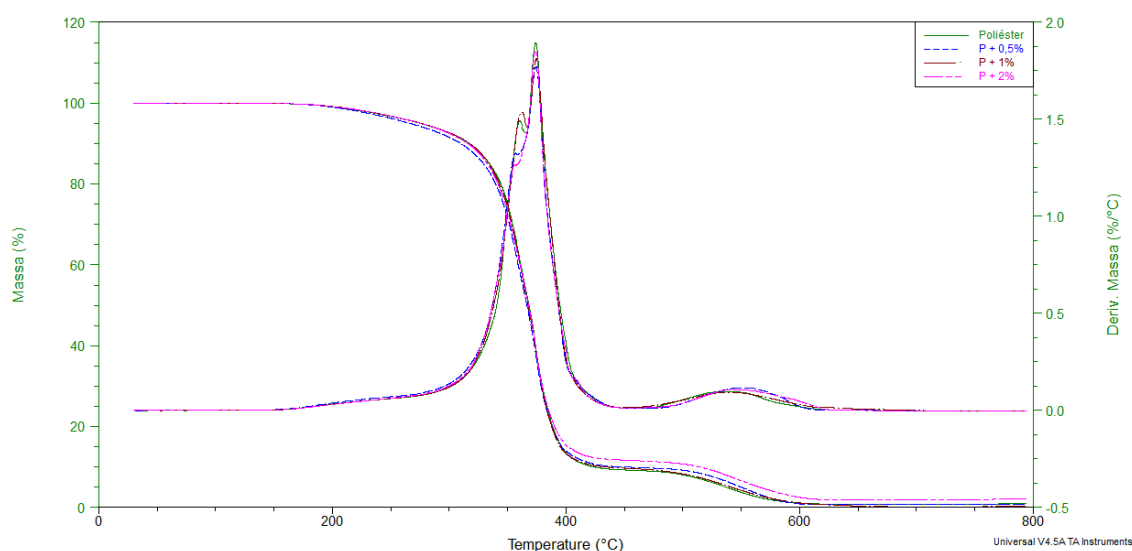


Figura 47: Análise termogravimétrica do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.

4.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 48 é apresentada a imagem das curvas das análises de calorimetria exploratória diferencial do poliéster puro e do poliéster puro com adição do material vegetal. As amostras escolhidas são as mesmas apresentadas na TGA. Os vales e picos estão de acordo com os dados apresentados nas análises de TGA do Poliéster puro, do material vegetal e do Poliéster com adição de material vegetal. Os vales, a aproximadamente 370 °C, referenciam-se a degradação térmica do poliéster; os picos, a aproximadamente 400 °C, correspondem a moléculas de estireno fracamente ligadas a estrutura molecular do polímero; os picos, a aproximadamente 550 °C, estão relacionados aos materiais mais estáveis termicamente: lignina, celulose e moléculas de estireno fortemente ligados (SANCHEZ, ZAVAGLIA, & FELISBERTI, 2000; TIBILETTI, FERRY, LONGUET, MAS, ROBIN, & LOPEZ-CUESTA, 2012; TEODORO, TEIXEIRA, CORRÊA, CAMPOS, MARCONCINI, & MATTOSO, 2011).

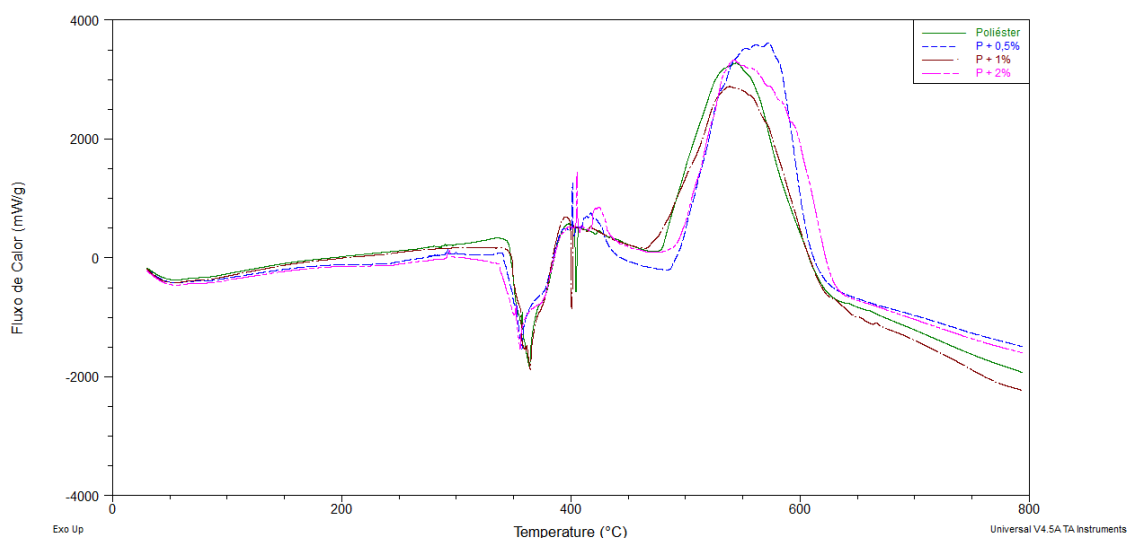


Figura 48: DSC do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A imagem de microscopia eletrônica de varredura da resina poliéster insaturada com material vegetal é apresentada na Figura 49. Observa-se que o material vegetal foi disperso na matriz polimérica e que apresentou uma boa molhabilidade, no entanto, na imagem é possível observar um desprendimento na interface matriz/carga. Isso implica que, apesar de ocorrer a migração das substâncias químicas responsável pelo retardamento, do material vegetal para a matriz, a interface entre os componentes era fraca.

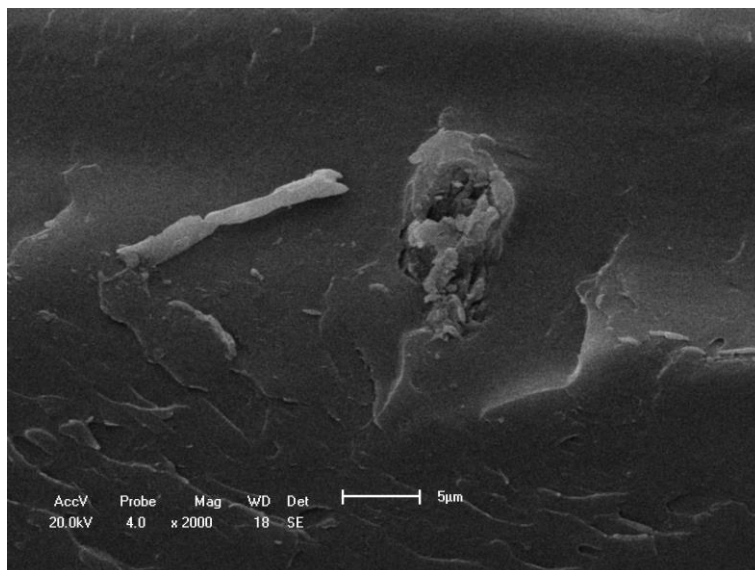


Figura 49: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da resina poliéster insaturada com material vegetal.

4.4.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

a) Módulo de Armazenamento

A variação do módulo de armazenamento das composições estudadas em função da temperatura é mostrada em curvas representativas na Figura 50. Na imagem são apresentadas as curvas de módulo de armazenamento (E') correspondentes ao poliéster puro e ao poliéster com adição do material vegetal em diferentes concentrações (0,5%; 1% e 2%).

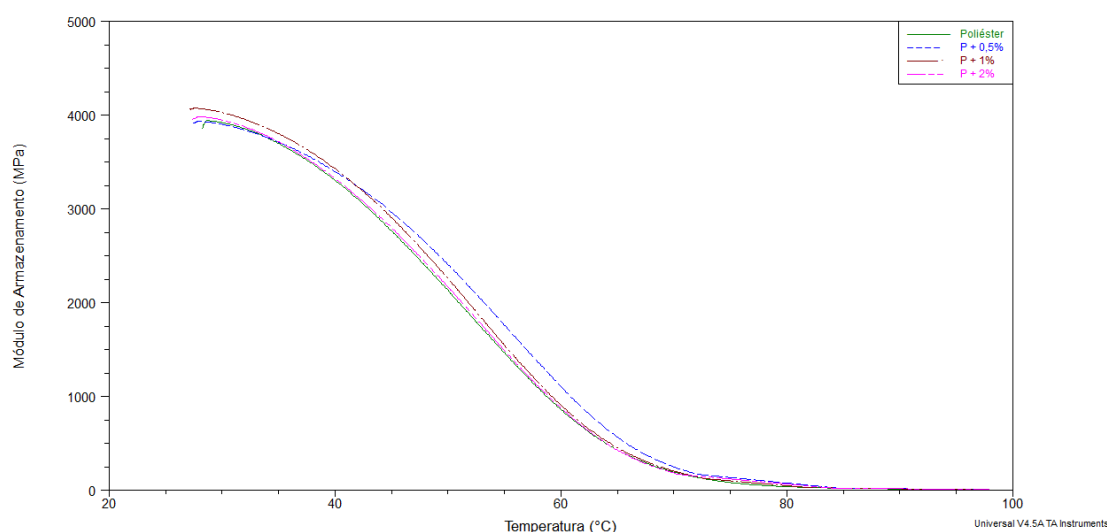


Figura 50: Módulo de armazenamento do poliéster puro e de poliéster com adição do material vegetal.

Em todas as amostras analisadas, foi observada uma tendência de diminuição gradativa do módulo de armazenamento à medida que a temperatura aumenta, devido ao aumento do volume específico que facilita o movimento de trechos das cadeias poliméricas de poliéster e de estireno (YAO, YEH, ZHOU, & ZHANG, 2005). Inicialmente, os materiais comportaram-se de maneira vítrea com um módulo de armazenamento maior nas regiões de temperatura mais baixas. Na região da transição vítrea, ocorreu uma queda significativa de módulo de armazenamento. E por fim, depois da região de transição vítrea, verificou-se um patamar elastomérico, com módulo de armazenamento menor.

Um gráfico de barra dos módulos de armazenamento de todas as composições estudadas e do polímero puro, medidos a temperatura de 35 °C está apresentado na Figura 51. Os valores medidos foram $3,7 \pm 0,3$ GPa; $3,8 \pm 0,4$ GPa; $3,8 \pm 0,6$ GPa; e $3,7 \pm 0,3$ GPa, respectivamente. Observa-se, portanto, que não houve variação de módulo de armazenamento do polímero com a adição do material vegetal.

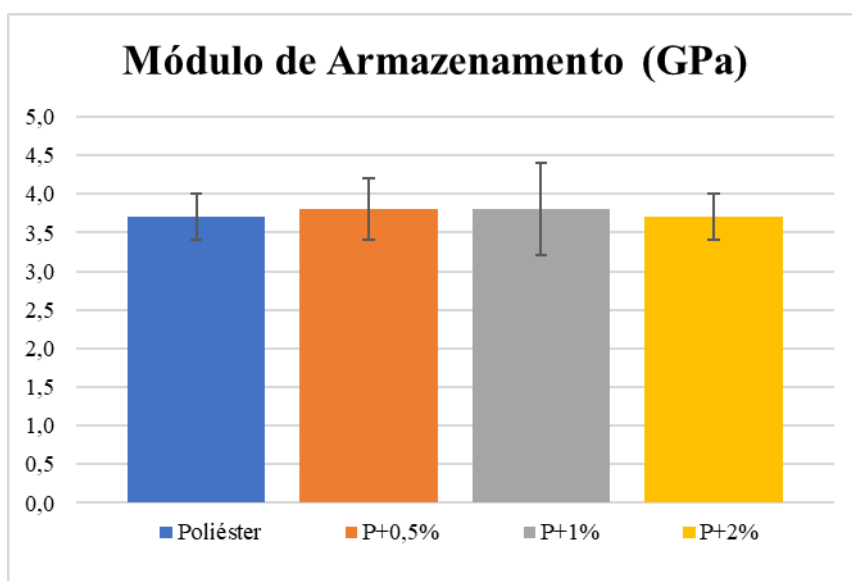


Figura 51: Módulos de armazenamento do poliéster puro e de poliéster com adição do material vegetal.

b) Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

A temperatura de transição vítrea (T_g) é de grande importância para materiais poliméricos destinados à confecção de peças estruturais para determinar a faixa de temperatura em que o material altera seu comportamento entre vítreo e elastomérico. Portanto, é essencial determinar a influência da adição desse material vegetal na T_g da resina poliéster. Neste trabalho, essa análise se deu em função da curva de $\tan \delta$, que é determinada a partir da relação do módulo de perda com o módulo de armazenamento, obtidos nos ensaios dinâmico-mecânicos. A T_g corresponde à temperatura onde ocorre o pico de $\tan \delta$. As curvas de representativas do $\tan \delta$ de cada composição estão representadas na Figura 52.

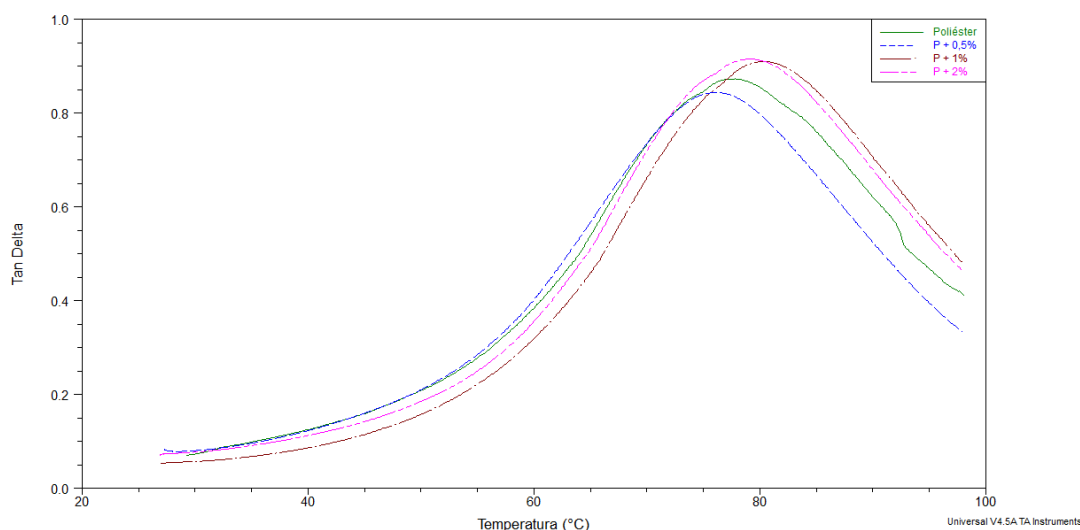


Figura 52: Curvas representativas de tan delta do poliéster puro e de poliéster com adição de material vegetal.

Observa-se na Figura 52 uma tendência de deslocamento do pico das curvas de $\tan \delta$ para a direita nas composições com adição de matéria orgânica, em relação à resina poliéster pura. Isso é uma indicação de tendência de aumento na temperatura de transição vítrea do material. Um gráfico de barras das temperaturas de transição vítrea de todas as composições estudadas está apresentado na Figura 53. Observa-se no gráfico a tendência de elevação da T_g com a adição de material vegetal, que pode estar relacionada as substâncias fenólicas encontradas no material vegetal e que se ligam a rede polimérica reduzindo a mobilidade da cadeia.

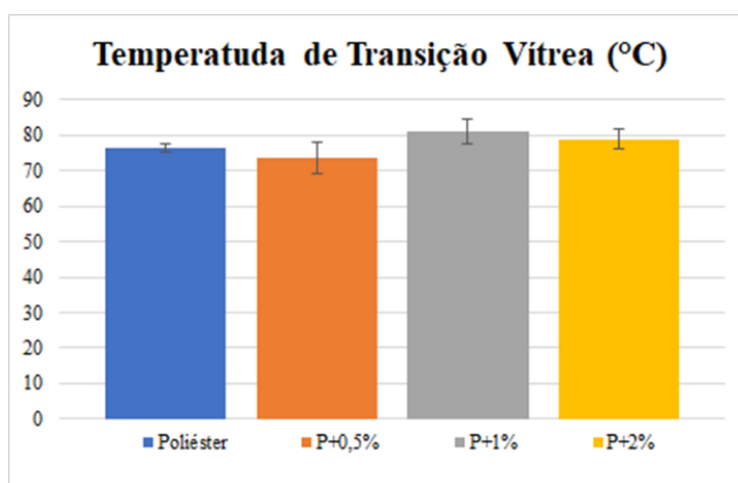


Figura 53: Temperaturas de transição vítrea do poliéster puro e de poliéster com adição de material vegetal.

4.4.5. Ensaio de Tração

a) Resistência à Tração

Os resultados dos ensaios de tração estão apresentados na Figura 54 para o poliéster puro e o poliéster com adição de material vegetal nas concentrações de 0,5%, 1% e 2% em massa. Neste caso, ao contrário da temperatura de transição vítrea, observou-se uma redução da resistência mecânica em tração das composições com adição de material vegetal em relação ao polímero puro (entre 20% e 25%, aproximadamente, nos valores médios).

A redução de resistência mecânica observada está relacionada com pontos de concentração de tensões produzidos pela presença das partículas do material vegetal, com fraca aderência entre as fases partícula-polímero, como sugerido na imagem de MEV. Este efeito negativo nas propriedades mecânicas pode ser minimizado pela redução de tamanho de partícula do material vegetal. A redução de tamanho de partículas pode também beneficiar o efeito de retardo de cura do poliéster devido ao aumento da área superficial específica, que aumenta a interação partícula-polímero.

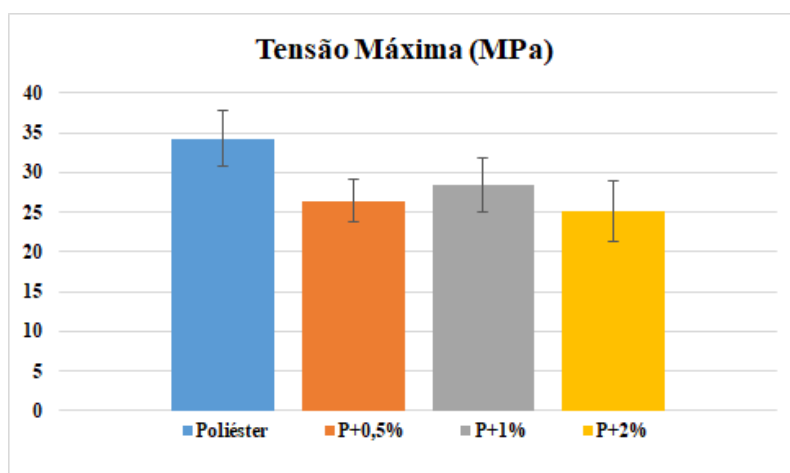


Figura 54: Resistência à tração do poliéster puro e do poliéster com adição do material vegetal.

b) Módulo de Elasticidade

Os resultados dos módulos de elasticidade nos ensaios de tração (Figura 55) mostram valores de $3,6 \pm 0,05$ GPa, $3,6 \pm 0,09$ GPa, $3,6 \pm 0,05$ GPa, e $3,4 \pm 0,06$ GPa, para o polímero puro e com adição de material vegetal nas concentrações de 0,5%, 1% e 2% em massa, respectivamente. Portanto, o módulo de elasticidade do material praticamente não foi alterado pela presença do material vegetal.

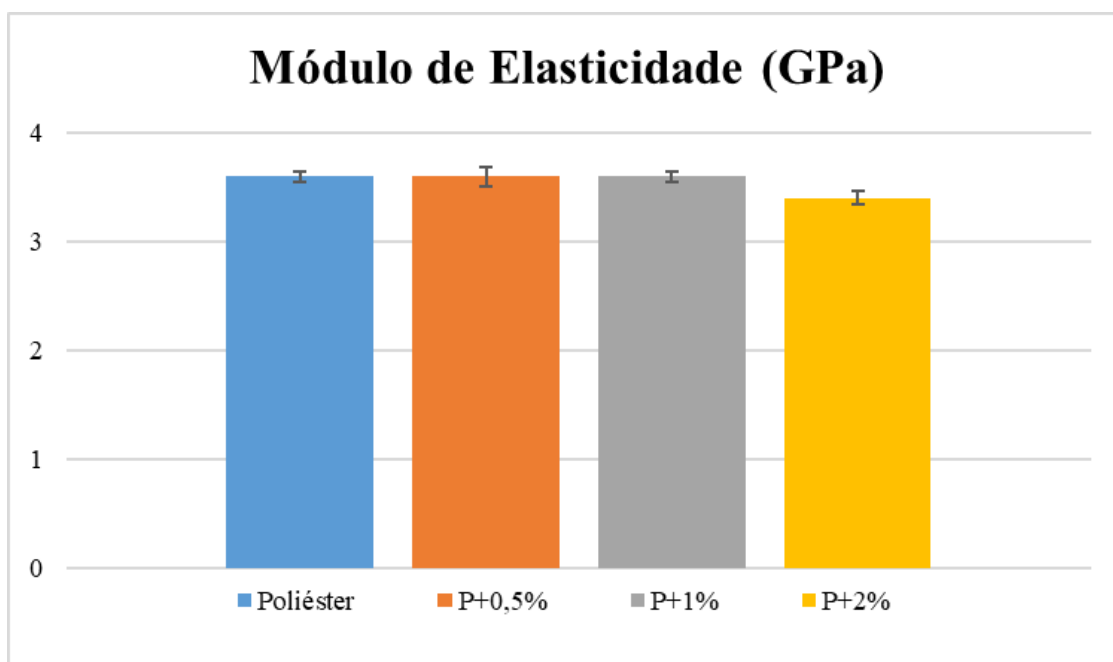


Figura 55: Resultado das médias do módulo de elasticidade do poliéster puro e das misturas de poliéster mais material vegetal.

CONCLUSÕES

5.1. CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho, a casca (pericarpo) do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) foi estudada como retardante de cura para a resina poliéster insaturada. Para isso, o material vegetal foi caracterizado quimicamente e depois o material vegetal triturado foi adicionado ao polímero em proporções de 0,5%, 1% e 2% em massa e realizados testes para verificar efeito das substâncias presentes na casca do cupuaçu na cinética de cura da resina poliéster insaturada, como também, das propriedades físicas, do grau de cura, temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência mecânica). Os resultados permitiram concluir o seguinte:

- A termogravimetria mostrou que o material (pericarpo do cupuaçu) inicia a sua degradação térmica por volta de 175 °C, ou seja, é similar ao do polímero;

- A caracterização química do material vegetal identificou a presença de terpenos e polifenóis no material vegetal. O fracionamento cromatográfico permitiu isolar a cafeína, uma substância potencial doadora de elétrons;

- A introdução do material vegetal na resina poliéster não afetou as propriedades térmicas (temperatura de degradação e temperatura de transição vítrea) do polímero curado;

- O módulo de elasticidade do material curado com adição do material vegetal também não foi afetado em relação ao polímero puro. Porém, observou-se uma redução da resistência mecânica em tração das composições com a incorporação de material vegetal (valores médios 20% a 25%, inferiores aos do polímero puro);

- A temperatura de início do processo de cura apresentou alterações, com o aumento do percentual de material vegetal introduzido, indicando atrasos do início global do processo de reação;

- A adição de material vegetal também afetou o grau de conversão ao longo do processo de cura da resina poliéster insaturada;

- As energias de ativação das reações também foram alteradas com a adição do material vegetal, aumentando com o teor de material vegetal adicionado;

- Pelo método isotérmico observou-se que as fases das partições de DCM e AcOEt também afetaram o processo de cura da resina polimérica, indicando que o princípio ativo foi arrastado pelos solventes; a composição química desses extratos indica que existe mais de uma molécula reagente no material vegetal.

Em resumo, conclui-se que a casca do cupuaçu pode ser utilizada como retardante de cura da resina de poliéster insaturada, sem alterações na temperatura de degradação e temperatura de transição vítrea do polímero curado. Quanto às propriedades mecânicas, os resultados obtidos neste estudo mostraram que o módulo de elasticidade tampouco foi alterado, enquanto que houve redução de resistência mecânica do polímero com a adição do material vegetal na forma de partículas, provavelmente devido à baixa aderência na interface partícula-matriz.

TRABALHOS FUTUROS

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Continuar os processos de isolamento e purificação das frações;
- Fazer os testes cinéticos da resina poliéster insaturada com as substâncias purificadas do pericarpo;
- Fazer testes reométricos;
- Analisar a influência do tamanho das partículas nas propriedades da resina poliéster instaura; e
- Testar outros materiais vegetais.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. M. S. P. **Estudo da Reocinética de Cura de Resinas Epoxídicas por Meio de Diferentes Técnicas de Análise**. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Programa Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Lorena / SP. 2008.
- ADABBO, H. E.; WILLIAMS, R. J. J. The Evolution of Thermosetting Polymers in a Conversion-Temperature Phase Diagram. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 1327-1334, 1982.
- ALONSO, M. V. et al. Gelation and Isoconversional Kinetic Analysis of Lignin–Phenol–Formaldehyde Resol Resins Cure. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 159–166, 2006.
- AMPELLI, C. et al. Calorimetric Study of the Inhibition of Runaway Reactions During Methylmethacrylate Polymerization Processes. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 19, p. 419–424, 2006.
- ANTONUCCI, V. et al. Real Time Monitoring of Cure and Gelification of a Thermoset Matrix. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 3273–3280, 2006.
- ASTM D5023. Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending), 2015.
- ASTM D638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2016.
- ASTM D6604-00. Standard Practice for Glass Transition Temperatures of Hydrocarbon Resins by Differential Scanning Calorimetry, Reaprovada em 2013.
- ASTM E2070. Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods, 2013.
- ASTM E698. Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method, 2016.
- ATTA, A. M. et al. Synthesis of Unsaturated Polyester Resins Based on Rosin Acrylic Acid Adduct for Coating Applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 549 – 563, 2007.

BARRETO, A. C. H. et al. Properties of Sisal Fibers Treated by Alkali Solution and Their Application Into Cardanol-Based Biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, p. 492 - 500, 2011.

BARROS, H. R. M. et al. Evaluation of the Distribution and Metabolism of Polyphenols Derived from Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) in Mice Gastrointestinal Tract by UPLC-ESI-QTOF. **Journal of Functional Foods**, v. 2016, p. 477 - 489, 2016.

BATISTA, M. A. J. **Síntese de Poliésteres e Caracterização de Revestimentos Poliéster/Melamina após Degradação em Intemperismo Acelerado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena/SP, p. 136. 2004.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1ª. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008.

BLOCK, C. et al. Time–Temperature-Transformation (TTT) and Temperature–Conversion-Transformation (TxT) Cure Diagrams by RheoDSC: Combined Rheometry and Calorimetry on an Epoxy-Amine Thermoset. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, p. 332–339, 2013.

BRAVO, L. Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 11, p. 317 - 333, 1998.

BROGNA, F. M. S.; RAVAGNANI, S. P. Modelagem e Simulação da Polimerização Termo e Foto-Iniciada de Resinas Di-Carbonato Di-Alila do Etileno Glicol para a Produção de Lentes Oftálmicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 265-272, 2002.

CAVALCANTI, W. S. **Compósitos Poliéster/Tecidos Tramados Vegetal-Vidro: Caracterização Mecânica e Simulação da Sorção de Água**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande / PB, p. 122. 2006.

CÉSAR, I. D. C. et al. Determinação de Daidzeína, Genisteína e Gliciteína em Cápsulas de Isoflavonas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 17, p. 616-625, 2007.

CHAEICHIAN, S.; WOOD-ADAMS, P. M.; HOA, S. V. In Situ Polymerization of Polyester-Based Hybrid Systems for the Preparation of Clay Nanocomposites. **Polymer**, v. 54, p. 1512-1523, 2013.

CHEN, H.; CEBE, P. Vitrification and Devitrification of Rigid Amorphous Fraction of PET during Quasi-Isothermal Cooling and Heating. **Macromolecules**, v. 42, p. 288-292, 2009.

CIESLA, L. et al. Approach to Develop a Standardized TLC-DPPH Test for Assessing Free Radical Scavenging Properties of Selected Phenolic Compounds. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 70, p. 126 - 135, 2012.

COSTA, C. S. M. F. et al. Soybean and Coconut Oil Based Unsaturated Polyester Resins: Thermomechanical Characterization. **Soybean and Coconut Oil Based Unsaturated Polyester Resins: Thermomechanical Characterization**, v. 85, p. 403 - 411, 2016.

COSTA, M. C. et al. Conservação de Polapa de Cupuaçu [Theobroma grandiflorum (willd Ex Spreng.) Schum] por Métodos Combinados. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, p. 213 - 215, 2003.

COUTINHO, M. A. S.; MUZITANO, M. F.; COSTA, S. S. Flavonoides: Potenciais Agentes Terapêuticos para o Processo Inflamatório. **Revista Virtual de Química**, v. 01, n. 03, p. 241 - 256, 2009.

DE PAOLI, M.-A. Degradação e Estabilização de Polímeros. **Chemkeys**, 2ª versão on-line, 2008.

DE QUADROS JR, J. V.; DE CARVALHO, J. A. **Primary pvc Plasticizers Derived from Vegetable Oils, Process for Obtaining Primary pvc Plasticizers Derived from Vegetable Oils and Plasticized pvc Composition**. 9.303.140, 05 Abril 2016.

DEWICK, P. M. **Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach**. 2ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, LDT, 2002.

DORNAS, W. C. et al. Flavonóides: Potencial Terapêutico no Estresse Oxidativo. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 28, n. 3, p. 241 - 249, 2007.

DULIBAN, J. Hydroxyalkyl Derivatives of Phenyldiamine as Modifiers for Unsaturated Polyester Resins, Part 1: Derivatives of Phenyl-1,4-Diamine. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 311 – 321, 2011.

DZIWINSKI, E. J. et al. Identification of Some New Generation Additives for Polymers Obtained in the Catalytic Hydrogenation Process. In: _____ **New Advances in Hydrogenation Processes - Fundamentals and Applications**. [S.l.]: InTech, 2017. Cap. 11 , p. 227 - 245.

ECHEVERRI, D. A.; RIOS, L. A.; RIVAS, B. L. Synthesis and Copolymerization of Thermosetting Resins Obtained from Vegetable Oils and Biodiesel-Derived Crude Glycerol. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 428 - 438, 2015.

ELLIS, C. **Glycol-Maleic Acid Resin and Process of Making Same**. Patente n. 2195362, 21 Maio 1936.

FATIMA, N.; NASUR, M.; ZAHRA, D. N. New Promoter System for the Oxidative Curing/Drying of Unsaturated Polyester Resin Based on Ascorbic Acid Metal Complexes of Cobalt and Copper. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 37, p. 1247 – 1254, 2012.

FERDOSIAN, F. et al. Curing Kinetics and Mechanical Properties of Bio-Based Epoxy Composites Comprising Lignin-Based Epoxy Resins. **European Polymer Journal**, v. 82, p. 153 - 165, 2016.

FINK, J. K. Unsaturated Polyester Resins. In: _____ **REACTIVE POLYMERS FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS**. 2ª. ed. Elsevier: Austria, 2013. Cap. 1, p. 1-67.

FINK, J. K.; LEONBEN, M. **Reactive Polymers: Fundamentals and Applications - A Concise Guide to Industrial Polymers**. 3ª. ed. Austria: Elsevier, 2018.

FRAGA, I.; MONTERRAT, S.; HUTCHINSON, J. M. Vitrification and Devitrification during the Non-Isothermal Cure of a Thermoset. Theoretical

Model and Comparison with Calorimetric Experiments. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 211, p. 57–65, 2010.

FRIES, E. et al. Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GC/MS and Scanning Electron Microscopy. **Environmental Science Processes & Impacts**, v. 15, p. 1949 – 1956, 2013.

GANDINI, A. The Irruption of Polymers from Renewable Resources on the Scene of Macromolecular Science and Technology. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1061 - 108, 2011.

GANDINI, A. et al. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. **Chemical Reviews**, v. 116, p. 1637 - 1669, 2016.

GANGLANI, M.; CARR, S. H.; TORKELSON, J. M. Influence of Cure Via Network Structure on Mechanical Properties of a Free-Radical Polymerizing Thermoset. **Polymer**, v. 43, p. 2747-2760, 2002.

GASPAR, J. M. B. **Estudo da Cura e do Comportamento Reológico de Sistemas Poliméricos Altamente Reforçados em Estereolitografia**. Universidade do Minho; Escola de Engenharia; Dissertação de Mestrado, p. 136. 2006.

GASTALDO, B. C. **Ação de Constituintes de Solidago Chilensis Meyen (arnica brasileira) nos Mecanismos de Cicatrização de Feridas em Ratos**. Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos. São Paulo. 2013.

GEHLEN, L. R. **Efeito da Utilização de Fibras Lignocelulósicas (Açaí e Curauá) em Compósitos com Matriz de Resina Poliéster Insaturado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba / PR, p. 104. 2014.

GOBIN, M. et al. Synthesis and Characterisation of Bio-Based Polyester Materials from Vegetable Oil and Short to Long Chain Dicarboxylic Acids. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 213 - 220, 2015.

- GÓMEZ H., C. et al. Vegetable Nanocellulose in Food Science: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 178 - 186, 2016.
- GUNER, F. S.; YAGCI, Y.; ERCIYES, T. Polymers from Triglyceride Oils. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 633 - 670, 2006.
- HANEMANN, T.; SCHUMACHER, B.; HAUBELT, J. Polymerization Conditions Influence on the Thermomechanical and Dielectric Properties of Unsaturated Polyester–Styrene-Copolymers. **Microelectronic Engineering**, v. 97, p. 15 – 19, 2010.
- HARSCH, M.; KARGER-KOCSIS, J.; HOLST, M. Influence of Fillers and Additives on the Cure kinetics of an Epoxy/Anhydride Resin. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1168 - 1178, 2007.
- HIDALGO, P. S. P.; NUNOMURA, R. C. S.; NUNOMURA, S. M. Plantas Oleaginosas Amazônicas: Química e Atividade Antioxidante de Patauá (*Oenocarpus bataua* Mart.). **Revista Virtual de Química**, v. 08, n. 01, p. 130 - 140, 2016.
- ISO 11357-5. Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion. **Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC)**, 2014.
- JANKOVIC, B. The Kinetic Analysis of Isothermal Curing Reaction of an Unsaturated Polyester Resin: Estimation of the Density Distribution Function of the Apparent Activation Energy. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 331-340, 2010.
- JEFFREYS, M. F. **Estudo Químico e Biológico das Folhas de Piranhea trifoliata Baill e de seus Fungos Endofílicos**. Programa de Pós-Graduação Multi-Institucional em Biotecnologia, Instituto Nacional de Pesquisa da Amazonas, Universidade Federal do Amazonas. Manaus/AM. 2016.
- KHALID, N. H. A. et al. Evaluation of Effectiveness of methyl Methacrylate as Retarder Additive in Polymer Concrete. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 449 - 456, 2015.

- KIM, N. K.; BHATTACHARYYA, D. Development of Fire Resistant Wool Polymer Composites: Mechanical Performance and Fire Simulation with Design Perspectives. **Materials and Design**, v. 106, p. 391 - 403, 2016.
- KORBAR, J.; GOLOB, J.; SEBENIK, A. Process of Insaturated Polyester Resin Synthesis on a Laboratory and Industrial Scale. **Polymer Engineering and science**, v. 33, p. 1212, 1993.
- KOSAR, V.; SERCER, H.; TOMASIC, V. Cure Modelling of Polyester Thermosets in a Glass Mould. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 534 - 540, 2012.
- KUCHANOV, S.; SLOT, H.; STROEKS, A. Development of a Quantitative Theory of Polycondensation. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 563 – 633, 2004.
- LI, L.; LEE, J. Effects of a Chelating Agent - 2,4-Pentanedione on Low Temperature Composite Molding of Vinyl Ester and Unsaturated Polyester Resins. **Polymer Composites**, v. 23, p. 971 - 990, 2002.
- LI, Q.; LI, X.; MENG, Y. Curing of DGEBA Epoxy Using a Phenol-Terminated Hyperbranched Curing Agent: Cure Kinetics, Gelation, and the TTT Cure Diagram. **Thermochimica Acta**, v. 549, p. 69–80, 2012.
- LI, Z. et al. Carbon Nanotubes Inhibit the Free-Radical Cross-Linking of Siloxane Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 1 - 6, 2014.
- LIMA, M. C. F. **Caracterização de Substâncias Fenólicas e Alcaloides dos Resíduos do Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (Willd. ex Spreng) Schum)**. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas. Manaus, AM. 2013.
- LISBOA, F. C. D. **Carbonização e Gaseificação de Resíduos da Macaúba, Tucumã e Cupuaçu para Geração de Eletricidade**. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas), Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Brasília. 2016.

- LIU, C. et al. Preparation and Properties of Phosphorous–Nitrogen Containing UV-Curable Polymeric Coatings based on Thiol–EneClick Reaction. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 21 - 27, 2016.
- LIU, W.; XIE, T.; QIU, R. Biobased Thermosets Prepared from Rigid Isosorbide and Flexible Soybean Oil Derivatives. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 774 - 783, 2017.
- LUCAS, J. C.; BORRAJO, J.; WILLIAMS, R. J. J. Cure of Unsaturated Polyester Resins: 2. Influence of Low-Profile Additives and Fillers on the Polymerization Reaction, Mechanical Properties and Surface Rugosities. **Polymer**, v. 34, n. 9, p. 1886 - 1890, 1993.
- MARTIN, A. R. et al. Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade Agave sisalana. **Plímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 40 - 46, 2009.
- MARTINS, D. et al. Tamizaje Fitoquímico y Evaluación de las Actividades Biológicas de Duroia Macrophylla (Rubiaceae). **Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research**, v. 2, n. 6, p. 158 - 171, 2014.
- MATYNIA, T.; GAWDZIK, B.; OSYPIUK, J. Inhibitors in Curing of High Reactive Unsaturated Polyester Resin. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 41, p. 215 - 223, 1998.
- MAZALI, C. A. I.; FELISBERTI, M. I. Vinyl Ester Resin Modified with Silicone-Based Additives: III. Curing kinetics. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 2222 - 2233, 2009.
- MENG, J.; LI, H.; CHEN, Y. Preparation of Self Curable Unsaturated Polyester with Pendant Hydroxyl Groups and Investigation of its Curing Properties. **Advanced Materials Research**, v. 699, p. 162-166, 2013.
- MERKEN, H. M.; BEECHER, G. Liquid Chromatographic Method for the Separation and Quantification of Prominent Flavonoid Aglycones. **Journal of Chromatography A**, v. 897, p. 177 - 184, 2000.
- MISHRA, S. et al. Radiation Induced Crosslinking Effect on Semi-Interpenetrating Polymer Networks of Poly(vinyl alcohol). **eXPRESS Polymer Letters**, v. 1, p. 407-415, 2007.

MONTI, M. et al. Effect of Carbon Nanofibers on the Cure Kinetics of Unsaturated Polyester Resin: Thermal and Chemorheological Modelling. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 1507-1516, 2011.

NOGUEIRA, A. K. M.; SANTANA, A. C. Análise de Sazonalidade de Preços de Varejo de Açaí, Cupuaçu e Bacaba no Estado do Pará. **Revista de Estudos Sociais**, v. 21, n. 01, p. 07 - 22, 2009.

NOGUEIRA, A. L.; MACHADO, R. A. F.; QUADRI, M. B. Simulação Numérica Aplicada para Avaliar o Efeito da Pré-Polimerização no Comportamento de Reatores Tubulares. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 250-257, 2007.

NOVAK, J. Inhibitors for Unsaturated Polyesters and Varnishes Prepared from Them. **Progress in Organic Coatings**, v. 16, p. 231 - 253, 1988.

NOVAK, J. Inhibitors for unsaturated Polyesters and Varnishes Prepared from 1988 Them. **Progress in Organic Coatings**, v. 16, p. 231 - 253, 1988.

OLIVEIRA, F. M. et al. Determinação da Variação no Microclima de Manaus-AM por Atividades Antropogênicas e modulações Climáticas Naturais. **Acta Amazonica**, v. 38, p. 687 - 700.

OLIVEIRA, G. L. S. Determinação da Capacidade Antioxidante de Produtos Naturais in Vitro pelo Método do DPPH•: Estudo de Revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 17, p. 36 - 44, 2015.

OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. Composition, Structure and Thermal Degradation of Hemp Cellulose after Chemical Treatments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 327 - 335, 2005.

PANG, K. P.; GILLHAM, J. K. Competition between Cure and Thermal Degradation in a High Tg Epoxy System: Effect of Time and Temperature of Isothermal Cure on the Glass Transition Temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, p. 909-933, 1990.

PANG, K.; KOTEK, R.; TONELLI, A. Review of Conventional and Novel Polymerization Processes for Polyesters. **Progress in polymer science**, v. 31, p. 1009 –1037, 2006.

PAPAGEORGIOU, G. Z.; TSANAKTSIS, V.; BIKIARIS, D. Synthesis of Poly(ethylene furandicarboxylate) Polyester Using Monomers Derived from Renewable Resources: Thermal Behavior Comparison with PET and PEN. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 7946 - 7958, 2014.

PARKYN, B. Chemistry of polyester resins. **Composites**, Janiro/Fevereiro 1972.

PAVARINI, D. P.; LOPES, N. P. A Ecologia Química e a Biossíntese dos Terpenos Voláteis das “Arnicas-da-Serra” (*Lychnophora* spp.), v. 08, n. 01, p. 242 - 261, 2016.

PAYET, B.; SING, A. S. C.; SMADJA, J. Comparison of the Concentrations of Phenolic Constituents in Cane Sugar Manufacturing Products with Their Antioxidant Activities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 7270 - 7276, 2006.

PEREIRA, Y. D. F. et al. Characterization of Cupuaçu Shell Particles (*Theobroma grandiflorum*) and Their Potencial Use as Filler in Composites: A Preliminar Study. **1ST Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM1**, Natal-RN, Julho 2012.

PINTO, K. N. C. **Reciclagem de Resíduos de Materiais Compósitos de Matriz Polimérica: Poliéster Insaturado Reforçado com Fibras de Vidro**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). IPEN / Universidade de São Paulo. São Paulo / SP, p. 79. 2002.

PRITCHARD, G.; RHOADES, G.; ROSE, R. G. Synthesis Procedure and the Fracture Toughness of Highly Crosslinked Resins. **Journal of Materials Science**, v. 15, p. 1635 - 1639, 1980.

PUGH, C. et al. Correlation of Free Radical Copolym. Behavior and Copolymer Properties with the Strength of π - π Stacking Interactions between Aromatic Fluorocarbons and Aromatic Hydrocarbons: Copolym. of Styrene and Fluorinated Styrenes at the Two Extreme Levels of Fluor. **Macromolecules**, v. 40, p. 8178-8188, 2007.

PUGLIESE, A. G. et al. Flavonoids, Proanthocyanidins, Vitamin C, and Antioxidant Activity of Theobroma grandiflorum (Cupuassu) Pulp and Seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 2720 - 2728, 2013.

RABELO, C. A. C. C. **Caracterização do Comportamento à Fratura de Resinas Poliéster Insaturadas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Processos de Fabricação). Departamento de Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. [S.I.], p. 108. 1987.

RAJU, G. U.; KUMURAPPA, S. Experimental Study on Mechanical Properties of Groundnut Shell Particle-Reinforced Epoxy Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, p. 1029 – 1037, 2011.

RAMIS, X.; SALLA, J. M. Effect of the Inhibitor on the Curing of an unsaturated Polyester Resin. **Polymer**, v. 36, p. 3511 - 3521, 1995.

RAMIS, X.; SALLA, J. M. Effect of the inhibitor on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin. **Polymer**, v. 36, n. 18, p. 3511 - 3521, 1995.

RICHARDSON, M. J. et al. Characterization of The Cure of Resins by Differential Scanning Calorimetry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 64, n. 11, p. 1789 - 1800, 1992.

RONDA, J. C. et al. Vegetable Oils as Platform Chemicals for Polymer Synthesis. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, p. 46 - 58, 2011.

RUBIO, M. V. A. **Formulación y Curado de Resinas Fenol-Formadehído Tipo "Resol" con Sustitución parcial del Fenol por Lignosulfonatos Modificados**. Universidad Complutense de Madrid; Facultad de Ciências Químicas; Tese de Doutorado. Madrid. 2002.

SAINZ, M. F. et al. A Facile and Green Route to Terpene Derived Acrylate and Methacrylate Monomers and Simple Free Radical Polymerisation to Yield New Renewable Polymers and Coatings. **Polymer Chemistry**, v. 7, p. 2882 - 2887, 2016.

SAMARTH, N. B.; MAHANWAR, P. A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material - Review. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 5, p. 1 - 22, 2015.

SAMPERS, J.; HUMTTEN, E.; GIJSMAN, P. Accelerated Weathering of Unsaturated Polyester Resins. Aspects of appearance Change. **Polymer Testing**, v. 44, p. 208-223, 2015.

SANCHEZ, E. M. S. et al. Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades. **Polímeros**, v. 20, p. 194 - 200, 2010.

SANCHEZ, E. M. S.; ZAVAGLIA, C. A. C.; FELISBERTI, M. I. Unsaturated Polyester Resins: Influence of the Styrene Concentration on the Miscibility and Mechanical Properties. **Polymer**, v. 41, p. 765 - 769, 2000.

SANTOS, E. C. S. et al. **Aproveitamento da Casca do Cupuaçu para a Produção de Energia**. 5º Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas / SP: [s.n.]. 2004. p. 08.

SANTOS, V. N. C. **Estudo Fitoquímico e Bioatividade de Estratos de Andira retusa (Poir.) Kunth**. Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação Multi-Institucional em Biotecnologia, Dissertação de Mestrado. [S.I.], p. 171. 2012.

SARGSYAN, A. et al. The Amount of Immobilized Polymer in PMMA SiO₂ Nanocomposites Determined from Calorimetric Data. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3113–3127, 2007.

SEYHAN, A. T. et al. Thermal Curing Behavior of MWCNT Modified Vinyl Ester-Polyester Resin Suspensions Prepared with 3-roll Milling Technique. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 47, n. 15, p. 1511 -1522, 2009.

SHUKOR, F. et al. Effect of Ammonium Polyphosphate on Flame Retardancy, Thermal Stability and Mechanical Properties of Alkali Treated Kenaf Fiber Filled PLA Biocomposites. **Materials and Design**, v. 54, p. 425 - 429, 2014.

SOARES, S. S. S. et al. Influência da Fibra de Vidro e Sisal na Cinética de Cura de Compósitos com Matriz de Resina Poliéster. **10 ° Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz de Iguaçu - PR, 2009.

TEIL, H. et al. TTT-Cure Diagram of an Anhydride-Cured Epoxy System Including Gelation, Vitrification, Curing Kinetics Model, and Monitoring of the

Glass Transition Temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1774–1787, 2004.

TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280 - 285, 2011.

THE PLANT LIST, 2018. Disponível em: <<http://www.theplantlist.org/tpl1.1/record/kew-2520042>>. Acesso em: 06 Abril 2018.

THOMAS, C. M. Stereocontrolled Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters: Synthesis of New Polyester Microstructures. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 165 –173, 2010.

TIBILETTI, L. et al. Thermal Degradation and Fire Behavior of Thermoset Resins Modified with Phosphorus Containig Styrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2602 - 2610, 2012.

TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil: Part III – Morphology and Properties of Brazilian Curauá Fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, p. 2227 - 2236, 2007.

TONAMI, H. et al. Chemoenzymatic Synthesis of a Poly(hydroquinone). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 200, p. 1998 – 2002, 1999.

URBANIAK, M.; GRUDZINSKI, K. Conversion-Temperature-Transformation (CTT) Cure Diagram for EPY Epoxy System. **POLYMER**, v. 52, 2007.

VANA, P.; DAVIS, T. P.; BARNER-KOWOLLIK, C. Kinetic Analysis of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerizations: Conditions for Inhibition, Retardation, and Optimum Living Polymerization. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 11, p. 823 – 835, 2002.

VARGAS, M. A.; SACHSENHEIMER, K.; GUTHAUSEN, G. In-situ Investigations of the Curing of a Polyester Resin. **Polymer Testing**, v. 31, p. 127–135, 2012.

VILALBA, F. A.; MARSAIOLI JR., A.; PEZOA GARCIA, N. H. Fragmentação Mecânica de Amêndoas de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 419 - 426, 2004.

WOLLGAST, J.; ANKLAM, E. Review on Polyphenols in *Theobroma cacao*: Changes in Composition During the Manufacture of Chocolate and Methodology for Identification and Quantification. **Food Research International**, v. 33, p. 423 - 447, 2000.

XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 806 - 819, 2010.

XU, L.; LEE, J. Kinetic Analysis and Mechanical Properties of Nanoclay Reinforced Unsaturated Polyester (UP) Resins Cured at Low Temperatures. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, p. 496 - 509, 2005.

YANG, H. et al. New Bioactive Polyphenols from *Theobroma grandiflorum* ("Cupuaçu"). **Journal of Natural Products**, v. 66, p. 1501 - 1504, 2003.

YAO, X. F. et al. The Structural Characterization and Properties of SiO₂-Epoxy Nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 40, p. 371 - 381, 2005.

YOKOZAWA, T.; YOKOZAWA, A. Chain-Growth Polycondensation: The Living Polymerization Process in Polycondensation. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 147 - 172, 2007.

ZASKE, O. C.; GOODMAN, S. H. Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins. In: GOODMAN, S. H.; DODIUK, H. **HANDBOOK OF THERMOSET PLASTICS**. 3^a. ed. Elsevier: E.U.A., 2013. Cap. 4, p. 97 - 168.